



Universidad Nacional del Litoral

Facultad de Ingeniería Química

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

Congelación de Alimentos por Hidrofluidización

Ing. Qco. Juan Manuel Peralta

I N T E C



Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química

Directora: **Dra. Susana E. Zorrilla**

Co-Directora: **Dra. Amelia C. Rubiolo**

Miembros del jurado de la Tesis:

Dra. Noemí E. Zaritzky

Dr. Rodolfo H. Mascheroni

Dr. Mario G. Chiovetta

2009

Peralta, Juan Manuel

Congelación de alimentos por hidrofuidización / Juan Manuel Peralta ; dirigido por Susana Elizabeth Zorrilla y Amelia Catalina Rubiolo. - 1a ed. - Santa Fe: el autor, 2009. 326 p. : il. ; 30x21 cm.

ISBN 978-987-05-6223-8

1. Ingeniería Química. I. Zorrilla, Susana Elizabeth, dir. II. Rubiolo, Amelia Catalina, dir.
III. Título
CDD 660

ISBN 978-987-05-6223-8



9 789870 562238

A Bárbara y a mi familia

Agradecimientos

A mis directoras, las Dras. Susana E. Zorrilla y Amelia C. Rubiolo, por brindarme su capacidad y experiencia científica en un marco de confianza, afecto y amistad, y por incentivar me en forma permanente para seguir creciendo tanto personal como intelectualmente.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por darme el financiamiento necesario para llevar a cabo esta tesis.

Al personal del INTEC y del CCT CONICET Santa Fe, en especial al personal de mantenimiento que trabaja en la Planta Piloto encabezado por el Ing. Carboni, por estar siempre atentos a lo que necesité en la construcción del equipo de hidrofluidización.

A mis compañeros del Grupo de Ingeniería de Alimentos y Biotecnología del INTEC por brindarme su amistad, apoyo y cooperación en las tareas diarias para la realización de esta tesis.

A los miembros del jurado por la disposición e interés para participar en la evaluación de esta tesis.

A los Dres. Luis A. Brumovsky y Miguel E. Schmalko por abrirme las puertas a la investigación científica.

A Mary por ser como una segunda madre y por ayudarme cuando comencé mis estudios de posgrado.

A Bárbara por darme la luz y la fuerza para ser cada día un poco mejor.

A mis padres José y Beatriz por hacer que me convirtiera en la persona que soy.

Resumen

Resumen

En términos generales, la hidrofuidización es un método para refrigerar y/o congelar alimentos que consiste en un sistema circulante que bombea líquido refrigerante en dirección ascendente a través de orificios o boquillas hacia un recipiente de refrigeración generando chorros de líquido que permite lograr y mantener la agitación dentro del seno del refrigerante. De esta forma se genera un lecho fluidizado de productos y un líquido altamente turbulento, obteniéndose altos coeficientes de transferencia superficiales. El objetivo general de esta tesis fue estudiar los aspectos básicos y aplicados involucrados en la congelación de alimentos por hidrofuidización para obtener un mejor entendimiento de la misma y poder eventualmente optimizar su operación. Para tal fin, se diseñó, construyó y puso en funcionamiento un equipo de hidrofuidización a escala planta piloto. Por otro lado, se planteó y validó un modelo matemático para estimar las transferencias de energía y materia que se llevan a cabo dentro del alimento. Se usó la dinámica de fluidos computacional para predecir los campos de flujo y de temperaturas que ocurren en el líquido refrigerante durante el proceso y ver cómo influyen en las transferencias puestas en juego. Además, debido a la naturaleza de las soluciones refrigerantes, generalmente de carácter multicomponente, fue necesario plantear, validar y extender un modelo para predecir las propiedades termodinámicas de las mismas. Los resultados obtenidos, permitieron identificar y estudiar cómo las variables operativas más importantes del proceso influyen sobre las transferencias de energía y materia.

Índice de contenidos

Índice de contenidos

Resumen.....	v
Índice de contenidos.....	vii
Capítulo 1.....	1
1. Introducción y objetivos.....	2
1.1. Congelación por fluidización por aire.....	3
1.2. Congelación por inmersión.....	5
1.3. Congelación por hidrofuidización.....	6
1.4. Estado del arte de la hidrofuidización.....	9
1.5. Alimento para la hidrofuidización.....	19
1.6. Medio refrigerante para la hidrofuidización.....	20
1.7. Objetivo general.....	22
1.8. Objetivos específicos.....	22
1.9. Bibliografía.....	23
Capítulo 2.....	30
2. Propiedades termodinámicas de soluciones refrigerantes líquidas.....	31
2.1. Resumen.....	31
2.2. Introducción.....	32
2.3. Teoría.....	33
2.3.1. Energía libre de Gibbs.....	33
2.3.2. Modelo UNIQUAC extendido.....	36
2.3.2.1. Capacidad calorífica.....	42
2.3.2.2. Densidad.....	43
2.3.2.3. Temperatura de congelación.....	46
2.4. Materiales y métodos.....	48
2.4.1. Parámetros del modelo UNIQUAC.....	48
2.4.2. Capacidad calorífica.....	50
2.4.3. Densidad.....	52
2.4.4. Temperatura de congelación.....	53
2.4.5. Datos experimentales.....	54
2.5. Resultados y discusión.....	56
2.5.1. Capacidad calorífica.....	56
2.5.2. Densidad.....	58
2.5.3. Temperatura de congelación.....	60
2.5.4. Error promedio porcentual.....	61
2.6. Conclusiones.....	63
2.7. Nomenclatura.....	63
2.8. Bibliografía.....	66

Capítulo 3.....	74
3. Diseño y construcción de un equipo de hidrofuidización.....	75
3.1. Resumen.....	75
3.2. Introducción.....	77
3.3. Materiales y métodos.....	78
3.3.1. Consideraciones de diseño para la construcción del sistema HF... 78	
3.3.2. Estudios de transferencia de energía utilizando el sistema HF.....	79
3.3.2.1. Determinación del coeficiente de transferencia de energía superficial promedio.....	79
3.3.2.2. Correlación del número de Nusselt.....	81
3.3.2.3. Medición de la temperatura central.....	84
3.3.2.4. Diseño experimental.....	84
3.3.2.5. Análisis estadístico.....	86
3.4. Resultados y discusión.....	86
3.4.1. Sistema de hidrofuidización.....	86
3.4.1.1. Unidad de refrigeración.....	87
3.4.1.2. Unidad de bombeo.....	88
3.4.1.3. Control y medición de caudales.....	88
3.4.1.4. Unidad de hidrofuidización.....	88
3.4.1.5. Posicionamiento de las muestras.....	89
3.4.2. Valores experimentales de Nusselt.....	90
3.4.3. Correlación del número de Nusselt.....	92
3.5. Conclusiones.....	94
3.6. Nomenclatura.....	95
3.7. Bibliografía.....	96
Capítulo 4.....	101
4. Modelado matemático del proceso ICF de alimentos.....	102
4.1. Resumen.....	102
4.2. Introducción.....	104
4.3. Teoría.....	106
4.3.1. Desarrollo del modelo.....	106
4.3.1.1. Condiciones de contorno.....	110
4.3.1.2. Ecuaciones promediadas en el volumen.....	112
4.3.2. Condiciones iniciales y de contorno.....	116
4.3.3. Propiedades termofísicas para los procesos ICF.....	116
4.4. Materiales y métodos.....	120
4.4.1. Resolución numérica para una geometría unidimensional.....	120
4.4.2. Validación experimental.....	128
4.4.2.1. Muestra.....	128
4.4.2.2. Propiedades físicas.....	129
4.4.2.3. Diseño experimental.....	132
4.4.2.4. Unidad de experimentación.....	132
4.4.2.5. Determinación del coeficiente de transferencia de energía superficial promedio.....	134
4.4.2.6. Perfiles de temperatura central.....	134

4.4.2.7.	Perfiles de concentración promedio de NaCl.....	135
4.5.	Resultados y discusión	136
4.5.1.	Coefficiente de transferencia de energía superficial	136
4.5.2.	Perfiles de temperatura y concentración	137
4.6.	Conclusiones	142
4.7.	Nomenclatura	143
4.8.	Bibliografía	146
Capítulo 5.....		150
5.	Modelado del campo de flujo en hidrofuidización	151
5.1.	Resumen.....	151
5.2.	Introducción	153
5.3.	Teoría	154
5.3.1.	Ecuaciones de balance.....	154
5.3.2.	Dinámica de fluidos computacional.....	155
5.3.2.1.	Etapas que componen la simulación con CFD.....	158
5.3.2.2.	Modelado de la turbulencia.....	162
5.3.2.3.	Modelos de turbulencia.....	167
5.3.2.4.	Método de los volúmenes finitos	169
5.4.	Materiales y métodos	170
5.4.1.	Dominio computacional y condiciones de contorno.....	170
5.4.2.	Ecuaciones de balance.....	173
5.4.3.	Modelo $k-\omega$ Shear Stress Transport (SST).....	174
5.4.4.	Transferencia de energía superficial	174
5.4.5.	Coefficiente de arrastre.....	174
5.4.6.	Separación de la capa límite.....	176
5.5.	Resultados y discusión	177
5.5.1.	Validación	177
5.5.1.1.	Independencia de la malla.....	178
5.5.1.2.	Validación del modelo matemático.....	179
5.5.1.3.	Verificación del y^+	180
5.5.2.	Transferencia de energía sobre la superficie de la esfera.....	180
5.5.3.	Coefficiente de arrastre.....	181
5.5.4.	Separación de la capa límite.....	182
5.5.5.	Campo de flujo.....	184
5.6.	Conclusiones	185
5.7.	Nomenclatura	185
5.8.	Bibliografía	188
Capítulo 6.....		190
6.	Modelado matemático combinado entre el alimento y el refrigerante.....	191
6.1.	Resumen.....	191
6.2.	Introducción	193
6.3.	Materiales y métodos	195
6.3.1.	Modelado matemático en el alimento	195
6.3.1.1.	Modelo matemático y condiciones de contorno e inicial.....	195

6.3.1.2.	Discretización del modelo matemático y resolución numérica	197
6.3.1.3.	Condiciones de estabilidad.....	205
6.3.2.	Modelado matemático para el refrigerante	206
6.3.2.1.	Dominio computacional y condiciones de contorno e inicial ..	206
6.3.2.2.	Ecuaciones de balance y de turbulencia.....	207
6.3.3.	Conexión entre el modelado matemático del alimento y el refrigerante	207
6.3.4.	Validación experimental	207
6.3.4.1.	Muestra.....	207
6.3.4.2.	Propiedades físicas	208
6.3.4.3.	Diseño experimental.....	208
6.3.4.4.	Unidad de experimentación.....	209
6.3.4.5.	Perfiles de temperatura central.....	209
6.3.4.6.	Perfiles de concentración promedio de NaCl.....	210
6.3.4.7.	Análisis estadístico.....	211
6.4.	Resultados y discusión	211
6.4.1.	Resultados experimentales	211
6.4.1.1.	Perfiles de temperatura.....	211
6.4.1.2.	Perfiles de concentración	212
6.4.2.	Modelado computacional	214
6.4.2.1.	Independencia de malla.....	214
6.4.2.2.	Validación del modelo	216
6.4.2.3.	Verificación de y^+	216
6.4.2.4.	Campo de flujo.....	217
6.4.2.5.	Coefficiente de transferencia de energía superficial	221
6.4.2.6.	Modelado en el alimento.....	224
6.4.3.	Comparación de los datos experimentales con el modelo	233
6.4.4.	Errores	235
6.5.	Conclusiones	236
6.6.	Nomenclatura	237
6.7.	Bibliografía	239
Capítulo 7.....		241
7.	Conclusiones	242
7.1.	Conclusiones particulares más relevantes del trabajo.....	242
7.2.	Conclusiones finales	244
Apéndices.....		246
Apéndice A		247
A.1.	Estimación de las interacciones para la capacidad calorífica.....	247
A.2.	Estimación de las interacciones para la densidad	250
A.3.	Ajuste de los datos experimentales de densidad al modelo UNIQAC extendido.....	255
A.3.1.	Programa: Ajuste.....	255

A.3.2. Subrutina (función): subajuste	256
A.4. Bibliografía	267
Apéndice B.....	268
B.1. Diagrama de la unidad de hidrofuidización	269
B.2. Detalle de dimensiones	272
B.3. Detalle de materiales	273
B.4. Tanque interno con la placa con orificios y las bridas.....	274
B.5. Rack para posicionar las muestras en el tanque de experimentación..	275
B.6. Probeta para posicionar las muestras	276
Apéndice C.....	277
C.1. Programa icfld.....	277
Apéndice D	288
D.1. Promediación del número de Nusselt sobre la esfera.....	288
D.2. Promediación del coeficiente de fricción sobre la esfera.....	289
D.3. Promediación del coeficiente de presión sobre la esfera	291
Apéndice E.....	294
E.1. Aplicación del método del volumen de control a la ecuación de balance de energía para el alimento	294
E.2. Aplicación del método del volumen de control a la ecuación de balance de materia para el alimento	296
E.3. Consideraciones geométricas de la discretización de las ecuaciones de balance para el interior del alimento	297
E.4. Programa HF3DSphere	299

Capítulo 1

Introducción y objetivos

Capítulo 1

Introducción y objetivos

Una tendencia mundial es intentar modificar los procesos tradicionales de preservación de alimentos a fin de crear sistemas más eficientes que ocupen poco espacio físico. El 68% de la actividad económica relacionada con la industria de la refrigeración es destinada al enfriamiento y/o congelación de alimentos (Guilpart, 2007). Por este motivo, uno de los objetivos de los grupos de investigación en el área de los alimentos es desarrollar sistemas de refrigeración que posean bajo costo, tamaño reducido y que además, permitan alcanzar altas velocidades de enfriamiento.

La congelación rápida ha sido usada ampliamente como un método comercial para la preservación a largo plazo de alimentos perecederos. La velocidad de congelación afecta fuertemente la calidad de los alimentos congelados, en los cuales el contenido de agua predominante debería ser rápidamente congelado en una estructura de cristales de grano fino para prevenir daños al tejido celular y para inhibir rápidamente los procesos enzimáticos y la actividad microbiana (Figura 1.1) (Fennema *et al.*, 1973; Fikiin, 2003; Santivarangkna *et al.*, 2008).

Si se tienen en cuenta consideraciones básicas de transferencia de energía se puede ver claramente que la deseada disminución en los tiempos de congelación puede ser alcanzada mediante (Fikiin, 2003): 1) disminución de la temperatura del medio refrigerante, lo cual generalmente requiere una gran inversión y altos costos operativos, 2) aumento de los coeficientes de transferencia de energía superficiales, a

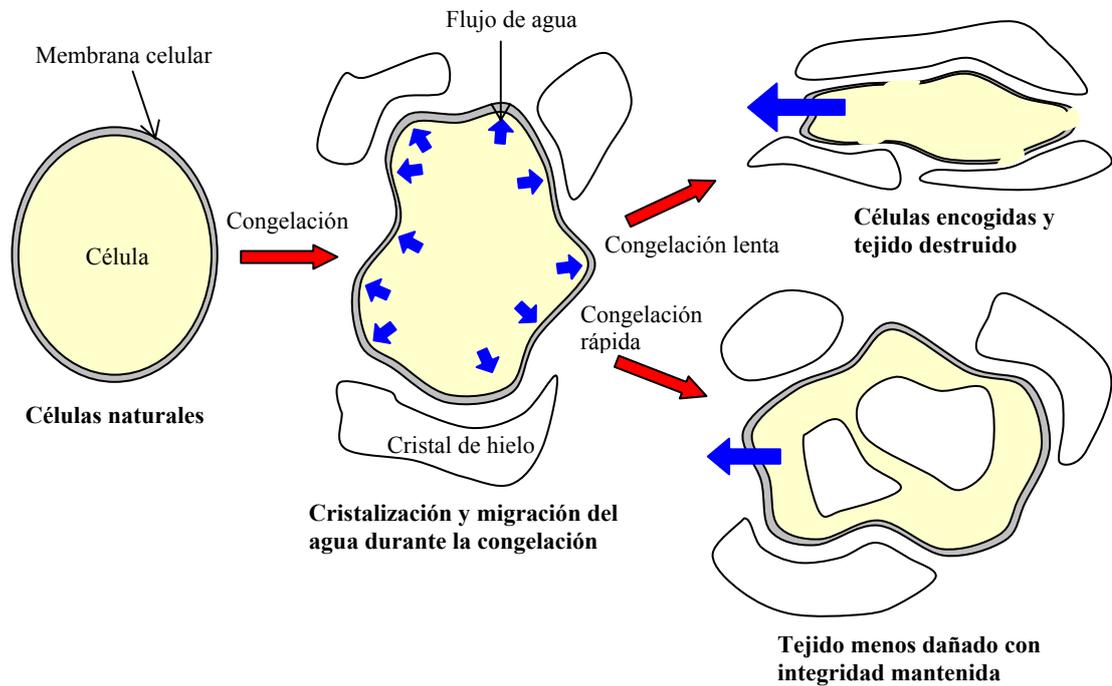


Figura 1.1. Impacto de la velocidad de congelación sobre la calidad final del producto (Fennema *et al.*, 1973; Fikiin, 2003; Santivarangkna *et al.*, 2008).

través del aumento de la velocidad relativa del medio refrigerante y la turbulencia de la capa límite sobre el producto, y 3) reducción del tamaño de los objetos a refrigerar.

1.1. Congelación por fluidización por aire

En esta tecnología de congelación de alimentos, el producto ingresa en un extremo del equipo y se mueve hacia el otro extremo del mismo por medio de un flujo de aire a baja temperatura que va en dirección perpendicular al alimento (Figura 1.2) (Cleland y Valentas, 1997; Fikiin, 2003).

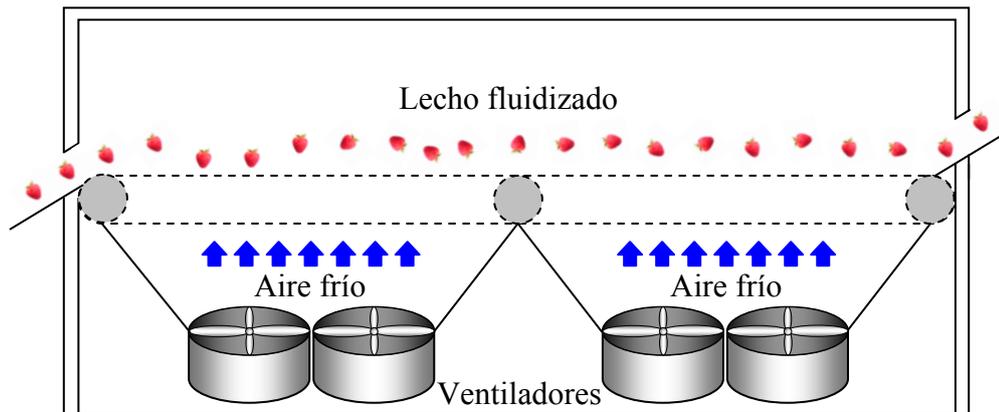


Figura 1.2. Sistema de congelación de alimentos por fluidización con aire

(Cleland y Valentas, 1997; Fikiin, 2003).

La fluidización de alimentos por aire frío tiene algunas ventajas tales como: 1) altas velocidades de congelación debido a los pequeños tamaños y altos coeficientes de transferencia de energía superficial, 2) gran calidad de los productos finales, los cuales no se encuentran pegados unos con otros, y 3) continuidad y posibilidad de una automatización completa del proceso de congelación. Sin embargo, a pesar de estas ventajas, esta tecnología posee algunas desventajas tales como: 1) necesidad de plantas de refrigeración de dos etapas (usando grandes cantidades de refrigerantes tipo CFC, HCFC o HFC con riesgo para el medio ambiente) que mantengan una temperatura de evaporación en los evaporadores de -45°C , lo cual necesita de una gran inversión, 2) bajos coeficientes de transferencia de energía superficial comparados con los conseguidos por procesos de inmersión, 3) necesidad de altas velocidades y presiones de aire que resulta en un gran consumo de potencia de ventiladores, 4) pérdidas de humedad desde la superficie del producto y formación

rápida de escarcha sobre los evaporadores causado por la gran diferencia de temperatura entre los productos y el refrigerante que se evapora, y 5) excesiva sensibilidad de los parámetros del proceso a la forma, masa y tamaño del alimento, los cuales requieren un control muy cuidadoso y específico para cada alimento.

1.2. Congelación por inmersión

Entre los métodos de refrigeración y/o congelación rápida de alimentos se encuentra la refrigeración y/o congelación por inmersión (ICF). Este método, implica un contacto directo entre el producto alimenticio y un líquido a baja temperatura que posea un punto de congelación bajo. Para tal fin, generalmente se utilizan soluciones acuosas de solutos tales como NaCl, CaCl₂, glucosa, sacarosa y etanol, entre otros. Durante la inmersión, ocurre la transferencia simultánea de energía y materia. El movimiento de agua proveniente del alimento hacia la solución de inmersión y el movimiento de soluto desde el líquido refrigerante hacia el interior del alimento (Figura 1.3), diferencian la congelación por inmersión de la congelación tradicional por aire (Lucas y Raoult-Wack, 1998).

La congelación por inmersión presenta como principales ventajas, no sólo aquellas asociadas a un método de congelación rápida, sino que además permite ahorrar cantidades considerables de energía, se consigue una excelente separación de los productos finales y se obtiene un producto con mejor calidad final. Como principales desventajas se destacan la contaminación microbiana que pueden experimentar las salmueras y el ingreso no controlado de solutos en los alimentos (Lucas y Raoult-Wack, 1998).

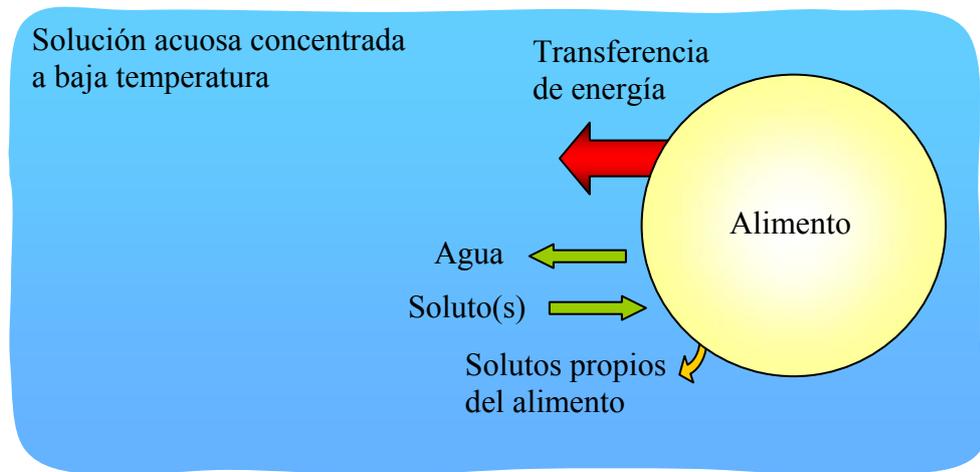


Figura 1.3. Transferencias de energía y de materia en forma simultánea entre el alimento y la solución durante los procesos de ICF (Lucas y Raoult-Wack, 1998).

1.3. Congelación por hidrofuidización

El término hidrofuidización fue utilizado por primera vez en el año 1998 por su creador A. G. Fikiin (Fikiin y Fikiin, 1998). Anteriormente este autor (Fikiin, 1992) presentó el método de hidrofuidización (HF), bajo el nombre de “water fluidisation”, como una nueva tecnología para la congelación de alimentos. Esta tecnología surge como una combinación de dos procesos de refrigeración y/o congelación de alimentos ampliamente usados en la industria: la inmersión de alimentos en soluciones líquidas y la fluidización de alimentos por aire (Figura 1.4).

En términos generales, la hidrofuidización consiste en un sistema circulante que bombea líquido refrigerante en dirección ascendente a través de orificios o boquillas hacia un recipiente de refrigeración generando chorros de líquido que permite lograr y mantener la agitación dentro del seno del refrigerante. De esta forma

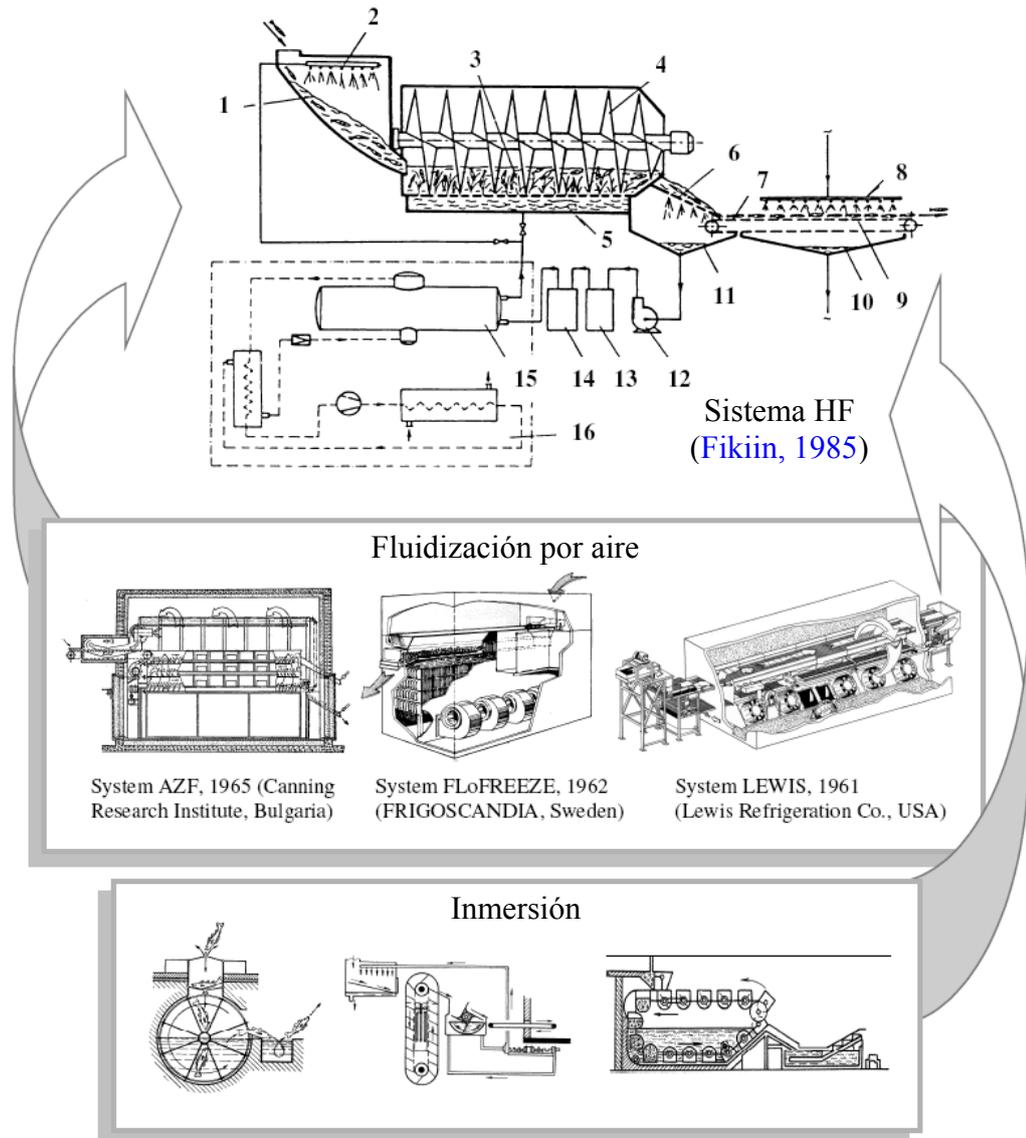


Figura 1.4. Esquema de la combinación de las tecnologías de fluidización por aire y de inmersión dando lugar a la hidrofluidización (Fikiin y Fikiin, 1998).

se genera un lecho fluidizado de productos y un líquido altamente turbulento, obteniéndose altos coeficientes de transferencia superficiales (Fikiin, 1992; Fikiin y Fikiin, 1998; Scheerlinck, *et al.*, 2002; Fikiin *et al.*, 2003; Verboven *et al.*, 2003).

Si el proceso es controlado adecuadamente presenta una aplicación potencial con destacadas ventajas incluyendo las de ICF y las de la congelación de alimentos por fluidización con aire (Fikiin y Fikiin, 1998; Fikiin, 2003):

- Se logran muy altas velocidades de transferencia de energía con gradientes de temperatura pequeños (medio-producto). La temperatura de evaporación, en el evaporador, puede ser mantenida en valores más altos (-25°C/-30°C) por una máquina de refrigeración de una sola etapa con cargas de enfriamiento más altas. Se consiguen costos de inversión y de potencia aproximadamente dos veces más bajos comparados con la fluidización con aire. La disipación de energía a través del equipo también es menor.
- La zona de cristalización crítica del agua (-1°C a -8°C) es atravesada rápidamente. Esto asegura una fina estructura de cristales de hielo en los alimentos con lo cual se previene a los tejidos celulares de un daño perceptible.
- La superficie del producto se congela inmediatamente en una costra sólida que obstaculiza la transferencia osmótica y le confiere una excelente apariencia. Las pérdidas de masa tienden a cero, mientras que en los túneles de congelación por aire las pérdidas de humedad son usualmente del 2-3%.
- Productos nuevos y deliciosos pueden ser fácilmente formulados usando algún medio refrigerante compatible con el producto (por ejemplo, frutas congeladas en soluciones azucaradas se convierten en postres con efectos benéficos en el color, sabor y textura). Este refrigerante puede incluir también antioxidantes, saborizantes y micronutrientes apropiados para extender la vida útil del producto y para mejorar su valor nutricional y propiedades sensoriales.

- Los equipos de HF usan refrigerantes secundarios compatibles con el medio ambiente (por ejemplo, lechadas de hielo o soluciones acuosas azucaradas). Además, el refrigerante está confinado a un pequeño sistema aislado, en contraste con los equipos de fluidización por aire donde grandes cantidades de compuestos clorofluorocarbonados circulan a evaporadores remotos con un gran riesgo de emisión al medio ambiente.
- La fluidización se consigue con bajas velocidades y presiones de los jets de fluido debido a que las fuerzas de flotación son mayores. Esto conlleva a ahorros de energía y disminución en las acciones mecánicas sobre los alimentos.
- La operación es continua, fácil de mantener, conveniente para la automatización y reducida en costos laborales.

1.4. Estado del arte de la hidrofuidización

En 1985, A. G. Fikiin ([Fikiin, 1985](#)) produjo una patente en Bulgaria de un equipo para congelar alimentos fluidizándolos en un medio líquido a baja temperatura. En 1992 ([Fikiin, 1992](#)), este autor presentó el método de hidrofuidización, bajo el nombre de “water fluidisation”, como una nueva tecnología para la congelación de alimentos. En este trabajo se experimentó exclusivamente con pescados como producto. El autor construyó un equipo experimental a escala de planta piloto cuya capacidad de procesamiento fue de 650 a 1500 kg h⁻¹ de producto utilizando una solución acuosa de NaCl como medio refrigerante. En este trabajo se presentaron correlaciones para determinar coeficientes de transferencia de energía

superficial (h_c) para la congelación de pescado. Se compararon los coeficientes obtenidos con los resultantes de otros sistemas de congelación. La ganancia de sal no superó el 1,25% para los pescados con mayor relación superficie de transferencia de masa-peso. Además reportó que el consumo de energía fue bajo.

[Scheerlinck et al. \(2002\)](#) estudiaron la influencia de la forma geométrica de muestras de frutillas sobre la transferencia de energía, y por ende sobre los tiempos de congelación, usando el equipo utilizado por [Verboven et al. \(2003\)](#). Para modelar la transferencia de energía en el alimento, resolvieron la ecuación de energía planteando una combinación entre el método entálpico y la transformada de Kirchhoff ([Scheerlinck et al., 2001](#)) por elementos finitos. El modelo geométrico de las frutillas fue obtenido mediante un sistema de adquisición de imágenes. Los autores encontraron una buena concordancia entre los valores experimentales de temperatura central y los calculados por el modelo.

[Verboven et al. \(2003\)](#) investigaron los coeficientes de transferencia de energía superficiales en esferas quietas dentro de un sistema experimental de refrigeración y/o congelación por hidrofuidización. Los autores emplearon una solución ternaria de etanol, glucosa y agua en diferentes condiciones de caudal, temperatura, diámetro de las esferas y posición de las mismas dentro del equipo. Los coeficientes obtenidos oscilaron en un rango entre 154 y 1548 W m⁻² K⁻¹ dependiendo del diámetro de las esferas, el caudal, la temperatura y el nivel de agitación. Los valores experimentales mostraron una gran variabilidad.

La HF emplea el concepto de fluidización para llevar a cabo tanto la transferencia de energía como de materia. Según [Lucas y Raoult-Wack \(1998\)](#) la

solución debe estar lo suficientemente agitada como para poder separar los alimentos apropiadamente y asegurar el flujo adecuado del medio refrigerante alrededor de ellos con el objetivo de producir una congelación rápida y pareja. Sin agitación, las piezas de alimento se empaquetan conjuntamente y la congelación se hace muy lenta, debido a que la masa de los productos individuales se comporta como un alimento de gran tamaño. Además [Lucas y Raoult-Wack \(1996\)](#) mostraron que sin agitación la barrera de hielo se produce en forma discontinua en la primera etapa de la congelación y disminuye la efectividad para reducir la ganancia de soluto.

En los trabajos publicados en el tema de hidrofuidización, se han encontrado valores de coeficientes de transferencia de energía superficiales que difieren unos de otros. Esto puede deberse a la falta de homogeneidad de las geometrías y de las condiciones de operación. En la Tabla 1.1, se observa que los valores de h_c son altos en comparación con sistemas similares de congelación resumidos en la Tabla 1.2.

Si bien no se han propuesto modelos de transferencia de energía y materia para los sistemas que emplean la hidrofuidización como método de refrigeración y/o congelación de alimentos, existen trabajos que proponen modelar estas transferencias en sistemas similares desde el punto de vista del alimento como ser la congelación por inmersión (ICF). Para estos sistemas sólo se han publicado dos trabajos.

[Lucas et al. \(2001\)](#) plantearon la resolución de ecuaciones de transferencia de energía y materia en forma simultánea para un amplio rango de temperaturas y concentraciones en un medio poroso modelo. Estas ecuaciones fueron resueltas en forma analítica y numérica. El sistema físico fue considerado como un medio poroso con una solución ocluida en estado líquido o en estado líquido/hielo. Además fueron

Tabla 1.1. Coeficientes de transferencia de energía pelicular encontrados en bibliografía para sistemas que utilizan hidrofluidización.

Referencia	Temperatura del medio [°C]	Velocidad de jet y/o rango de caudales de operación	h_c [W m ⁻² K ⁻¹]
Fikiin (1992) ^a	-15 a -17	0,5 a 2,5 m s ⁻¹	≤ 900
Fikiin y Fikiin (1998) ^a	-15 a -16	2 m s ⁻¹	≥ 900 ^d
Scheerlinck <i>et al.</i> (2002) ^b	-15	15 l min ⁻¹ (1,68 m s ⁻¹) ^c	288 a 886
Verboven <i>et al.</i> (2003) ^b	0 a -20	5 a 15 l min ⁻¹ (0,56 a 1,68 m s ⁻¹) ^c	154 a 1548

a: Los autores no especifican la composición de la solución refrigerante utilizada. Es una solución de NaCl + agua.

b: La composición de la solución refrigerante es: 50% p/p agua, 30% p/p etanol y 20% p/p glucosa.

c: Los valores de velocidad entre paréntesis son estimados en base al caudal de operación, el área y la cantidad de orificios.

d: El autor informa que con medios de lechada de hielo los valores del coeficiente de transferencia de energía superficial se pueden encontrar entre los 1000 y 2000 W m⁻² K⁻¹.

consideradas 3 variables de estado como la temperatura, la fracción másica relativa a la fase líquida y la fracción másica del hielo relativa a la fase líquido/hielo. El transporte de energía y materia fue descrito por las leyes de Fourier y Fick, respectivamente. Las ecuaciones fueron resueltas para un sistema unidimensional mediante un método de diferencias finitas para representar las fases primaria y secundaria, mientras que el modelo analítico representó sólo la fase secundaria. Los resultados asociados a las transferencias de materia y energía concordaron con los valores experimentales.

Zorrilla y Rubiolo (2005 a y b), en base a una teoría planteada por Whitaker (1977), plantearon un modelo matemático para sistemas de refrigeración y/o

congelación por inmersión. El mismo resuelve las ecuaciones rigurosas de balance diferenciales de transferencia de energía y materia en forma conjunta. Aquí se supone que el alimento es un sistema trifásico poroso conformado por la matriz del alimento, la solución y el hielo. Los autores emplearon el método utilizado también por [Whitaker \(1977\)](#) para promediar en el volumen las ecuaciones de balance y poder considerar al sistema heterogéneo como un medio continuo, planteando las ecuaciones para geometrías regulares en 1, 2 y 3 dimensiones. Para la resolución del

Tabla 1.2. Coeficientes de transferencia de energía pelicular encontrados en bibliografía para otros sistemas de refrigeración y/o congelación de alimentos.

Método	Convección	h_c [W m ⁻² K ⁻¹]	Referencia
Inmersión	Natural	210 a 290	Lucas y Raoult-Wack (1998)
	Forzada	40 a 2600	Lucas y Raoult-Wack (1998)
Aire	Natural	5	Rahman (1995)
	Forzada	22 a 45	Rahman (1995) , Agnelli y Mascheroni (2001)
Fluidización con aire	-	30 a 90	Amarante y Lanoisellé (2005)
Tambor rotatorio	-	280 a 850	Lucas y Raoult-Wack (1998)
Congelación por spray	-	330 a 430	Lucas y Raoult-Wack (1998)
Nitrógeno líquido	-	100 a 200	Agnelli y Mascheroni (2001)
Congelación por placas	-	56	Rahman (1995)

modelo, se utilizaron métodos numéricos debido a la no linealidad del sistema de ecuaciones. Los resultados son prometedores en base a la comparación con datos experimentales.

Tanto [Lucas *et al.* \(2001\)](#) como [Zorrilla y Rubiolo \(2005 a y b\)](#) plantean la necesidad de comparar sus modelos con más datos experimentales para obtener una validación general.

Como lo plantean [Verboven *et al.* \(2003\)](#), el conocimiento del campo de flujo dentro del equipo es esencial para poder plantear ecuaciones de correlación del h_c . Como se verá a continuación, este flujo está influenciado por diferentes aspectos del sistema. Cabe destacar que la mayoría de los trabajos sobre este tema fueron realizados considerando fluidos gaseosos, tales como el aire.

[Jambunathan *et al.* \(1992\)](#) citado por [Olsson *et al.* \(2004\)](#) estudiaron el efecto del número de Reynolds, la distancia entre el jet de aire y la superficie de impacto, la geometría del orificio y la orientación y la forma del jet. Ellos encontraron que el número de Nusselt aumenta con el número de Reynolds, como era de esperarse. Además, encontraron que la distancia entre el jet y la superficie de impacto generaba un máximo en el valor del Nusselt.

[Kondjoyan *et al.* \(2002\)](#) efectuaron una revisión de 54 artículos publicados en relación al efecto de la turbulencia en la corriente libre sobre la transferencia de energía entre placas y el flujo de aire. El análisis se efectuó sobre sistemas en donde los jets eran generados por placas que contenían orificios circulares y placas con aberturas rectangulares. Observaron niveles de turbulencia de hasta un 60% en las placas con orificios circulares. Encontraron que el coeficiente de transferencia de

energía pelicular aumenta regularmente a medida que se incrementa la turbulencia en la corriente libre.

[Olsson *et al.* \(2004 y 2005\)](#) estudiaron el flujo y la transferencia de energía de un jet y de un conjunto de jets de aire impactando sobre uno y sobre varios cilindros, los cuales poseían una superficie plana en la parte posterior a ellos. El estudio del campo de flujo lo efectuaron mediante el empleo de la dinámica de fluidos computacional (CFD), validando el modelo de turbulencia que utilizaron por medio de una comparación con datos extraídos de la bibliografía para un sistema en particular. Para todos los casos, encontraron que el número de Nusselt local variaba en toda la superficie del cilindro. En el sistema de un solo cilindro, el número de Nusselt promedio y el del punto de estancamiento se vieron afectados por un incremento en la curvatura de la superficie (relación entre el diámetro del jet y el diámetro de la superficie impactada, d/D), pero no fue afectado por la distancia entre la boquilla y la superficie del cilindro. En el sistema de boquillas múltiples, el Nusselt sí se vió afectado por la distancia entre boquillas, encontrándose además una interacción entre jets. [Geers *et al.* \(2006\)](#) estudiaron la turbulencia y la transferencia de energía en arreglos de jets múltiples. Estos autores observaron que la interacción entre los jets era mayor a medida que se acercaban los orificios y que la transferencia de energía disminuía a medida que la distancia entre los mismos y la superficie de impacto aumentaba. Por otro lado, [Lee *et al.* \(2004\)](#) al estudiar el efecto del diámetro del jet sobre la transferencia de energía y el campo de fluido sobre una placa plana, hallaron que para relaciones de $d/D \leq 0,5$, el número de Nusselt en el punto de

estancamiento se incrementaba con un aumento del diámetro del jet. Para $d/D > 0,5$, el aumento era despreciable.

El cálculo asociado a los procesos de enfriamiento y congelación de alimentos puede ser dificultoso debido a aspectos como el cambio de fase, la forma y composición compleja del producto que se enfría, o porque la transferencia de energía puede estar acoplada con la transferencia de humedad. Debido a esto, las ecuaciones que gobiernan los dos procesos tienen que ser consideradas simultáneamente. Además, los coeficientes de transferencia de energía son a menudo difíciles de determinar para una variedad de situaciones reales tales como alimentos empacados, enfriamiento criogénico, flujo altamente turbulento, flujo no paralelo, etc. Otro aspecto a tener en cuenta es que dentro del mismo equipo, el h_c varía fuertemente con la posición, pudiendo variar además a lo largo de la superficie del producto debido al complejo patrón de flujo turbulento.

Los métodos de predicción de los principales parámetros de la congelación varían desde ecuaciones analíticas simples a métodos numéricos complejos. Los métodos numéricos tienen la ventaja de que permiten considerar el cambio de fase en un rango de temperatura o cambios de las propiedades térmicas con la temperatura. El método de diferencias finitas fue el primer método numérico utilizado. El dominio es dividido usando una grilla regular y las ecuaciones de flujo de energía entre los nodos pueden ser resueltos por métodos computacionales (Ozisik, 1994). Actualmente la solución de un problema de diferencias finitas por computadora puede ser obtenida rápidamente, en el orden de pocos segundos. Sin embargo, este método es práctico sólo para objetos que tienen una geometría regular. Los métodos

de elementos finitos permiten modelar objetos con geometrías irregulares, aunque requieren más tiempo para su resolución.

Como se mencionara anteriormente, una de las grandes incertidumbres en el cálculo de los tiempos de procesamiento es el coeficiente de transferencia de energía en la superficie del producto. La CFD puede ayudar en la eliminación de estas incertidumbres mediante el cálculo de los patrones de flujo y de transferencia de energía a la superficie del producto.

La CFD emplea métodos numéricos para resolver las ecuaciones de transporte de fluido fundamentales que son derivadas de las leyes de conservación de materia, momento y energía. El aumento de capacidad y la disminución de costo de las computadoras modernas han hecho que la aplicación del modelado por CFD sea más eficiente y popular. La CFD ha pasado de ser una curiosidad matemática a ser una herramienta esencial en casi todas las ramas de la fluidodinámica.

La incorporación de la CFD al modelado de la hidrofuidización puede brindar interesantes aportes. Tanto la tecnología como la aplicación de CFD al modelado de la misma han sido escasamente estudiadas o prácticamente no existe información en la literatura al momento de esta presentación. Cabe destacar que el modelado de la turbulencia o la consideración del movimiento de los objetos a congelar implican que, para realizar un modelado matemático apropiado, se requerirá de un esfuerzo considerable. En bibliografía se pudieron encontrar dos trabajos que emplean CFD para poder resolver el campo de flujo alrededor de un alimento.

[Sarkar y Singh \(2004\)](#) modelaron el flujo de fluidos y la transferencia de energía durante la congelación de alimentos por corriente de aire. Ellos desacoplaron

las ecuaciones de transferencia de energía y de flujo para la capa límite externa de un alimento en proceso de congelación. Los autores resolvieron las ecuaciones como un problema en estado estacionario utilizando transformadas de Falker-Stan, y como un problema en estado transiente considerando la transferencia de energía interna y el cambio de fase dentro del producto en congelación. El flujo externo fue resuelto mediante CFD. Ellos encontraron excelentes ajustes entre los perfiles de temperatura en diferentes posiciones dentro del alimento y sus correspondientes datos experimentales (desviaciones $< 2^{\circ}\text{C}$). Las predicciones de los tiempos de congelación tuvieron errores menores al 10%, las mayores desviaciones fueron encontradas cuando el alimento presentaba subenfriamientos. Debido a esto se sugirió tratar de adicionar al modelo dicho fenómeno, ya que para los métodos de congelación rápida, este comportamiento es importante. Los autores encontraron en sus simulaciones que el h_c tuvo, en distintas posiciones espaciales, diferentes conductas en función del tiempo. En resumen, se encontró que fue posible la separación del tratamiento de los flujos internos y externos de la capa límite en los casos en donde la capa límite no afecta significativamente al flujo libre. Además, la técnica de simulación sugerida serviría para ser utilizada en casos en donde existe una dependencia importante del h_c con el tiempo y la posición.

[Verboven et al. \(1997\)](#) calcularon el coeficiente de transferencia superficial de energía por medio del uso de CFD para dos tipos de envase con geometría rectangular y las compararon con datos experimentales obtenidos de la literatura. Estas simulaciones se llevaron a cabo con aire como fluido y en condiciones de calentamiento del producto. Las variaciones de la temperatura dentro del envase se

calcularon por medio de un modelo conductivo resuelto a través de elementos finitos. Los valores teóricos promedio resultaron un 14% menor que los valores experimentales. Por otro lado, encontraron que el modelo era capaz de predecir la distribución del h_c sobre la superficie hasta valores de número de Reynolds de 10^5 . Además sugirieron que el modelo de turbulencia $k-\varepsilon$, para predecir la turbulencia de la corriente libre de aire, fue insuficiente para este trabajo.

1.5. Alimento para la hidrofluidización

Un factor muy importante a la hora de validar un modelo matemático es el conocimiento del sistema en estudio. Entre los alimentos que mejor pueden aprovechar las ventajas de la HF, se encuentran las frutas y las hortalizas, ya que los mismos son muy sensibles al daño por congelación, constituyen un mercado en crecimiento tanto de los productos enteros como en trozos, poseen un tamaño reducido por lo que se aprovecharía mejor la ventaja de congelación rápida, es conveniente su congelación individual e interesa incorporar sustancias como azúcares, vitaminas, etc. que mejoren su calidad sensorial y nutricional. En este estudio se trabajará con hortalizas tales como papa (*Solanum tuberosum L.*) por un lado para usar un sistema que represente la heterogeneidad de los alimentos y por otro por su reconocida importancia en el mercado como producto congelado (Bruzzone, 2002; Mateos, 2003; Mosciaro, 2004). Cabe destacar que es muy común usar papa como alimento modelo cuando se quieren validar modelos o investigar nuevas tecnologías (Ramaswamy *et al.*, 1996; Lucas *et al.*, 1999; Li y Sun, 2002; Chou y Chua, 2003; Sun y Li, 2003; Schlüter *et al.*, 2004).

La papa es un tubérculo constituido principalmente por un tejido de células especializadas para almacenar almidón. Hay que tener en cuenta que pueden existir variaciones en las propiedades termofísicas debido a que las mismas dependen de la cosecha, temperatura, humedad del suelo, variedad, etc. (Singh *et al.*, 2008).

Los principales parámetros que evalúan la calidad de este producto congelado, son la textura y el color superficial (USS, 1976; CODEX, 1981). Los mismos pueden ser valorados sensorialmente o medidos a través de equipos desarrollados específicamente para tal fin. En relación al primer parámetro, durante la congelación el tejido celular que compone al alimento puede ser dañado. Uno de los factores que puede influir en el mismo es el estrés mecánico, producido por un aumento en el volumen asociado con el tamaño de los cristales de hielo que se forman en la congelación, los cuales están influenciados por las velocidades de congelación. En general a mayores velocidades, el tamaño de los cristales que se forman es menor produciendo un daño mecánico menor al tejido celular (Fennema *et al.*, 1973; Bald, 1991). Con respecto al color superficial, debido a que las papas contienen enzimas productoras de pardeamiento, el color de las mismas puede cambiar durante el almacenamiento y/o descongelación debido al daño celular (las paredes celulares se pueden romper liberando enzimas y poniéndolos en contacto con sustratos provocando reacciones de coloración (Fennema *et al.*, 1973)).

1.6. Medio refrigerante para la hidrofuidización

Finalmente, otro aspecto que se debe tener en cuenta es la predicción de las propiedades termodinámicas de las soluciones refrigerantes líquidas (capacidad

calorífica, densidad y temperatura de congelación), utilizadas en la refrigeración y/o congelación de alimentos por inmersión. Estas propiedades son necesarias para completar el modelo matemático que representa los fenómenos de transporte asociados a las soluciones refrigerantes y a la solución ocluida en el alimento. Usualmente estas propiedades son predichas a través de expresiones empíricas, del tipo regla de mezcla y/o expresiones muy simplificadas, las cuales son válidas sólo para rangos de concentración y temperatura muy acotados (Rahman, 1995; Bel y Lallemand, 1999; Lucas *et al.*, 2001; Lugo *et al.*, 2002; Fikiin *et al.*, 2003; Verboven *et al.* 2003; Conde, 2004; Zorrilla y Rubiolo, 2005 a y b).

En la termodinámica existe un método para estimar las propiedades por medio de cantidades en exceso. El mismo se basa en modelar la dependencia de la energía libre de Gibbs (G) con la presión y la temperatura del sistema. Debido a que la G del sistema está relacionada rigurosamente con las demás propiedades (calor específico, temperatura de congelación, etc.), es posible estimarlas a partir de la primera (Tester y Modell, 1997). Un modelo utilizado para tal fin es el de UNIQUAC extendido para electrolitos. El mismo se basa en modelar a la G mediante la suposición de que las desviaciones a la idealidad son efectuadas por tres interacciones diferentes entre las moléculas que conforman a la solución: 1) interacciones de corto alcance o residuales, 2) interacciones de tamaño o entrópicas y 3) interacciones de largo alcance. Estas últimas son modeladas por medio de un término del tipo Debye-Hückel (Sander *et al.*, 1986; Thomsen *et al.*, 1996, 2004; Thomsen, 1997; Iluta *et al.*, 2000).

1.7. Objetivo general

El objetivo general de esta tesis fue estudiar los aspectos básicos y aplicados involucrados en la congelación de alimentos por hidrofuidización para obtener un mejor entendimiento de la misma y poder eventualmente optimizar su operación.

1.8. Objetivos específicos

Los objetivos específicos de este estudio, que fueron estudiados a lo largo de los capítulos siguientes, se enumeran a continuación:

1. Obtención de los principales parámetros termodinámicos de las soluciones usadas en la hidrofuidización para completar el modelado matemático de este proceso (Capítulo 2).
2. Diseño y construcción de un equipo de hidrofuidización a escala laboratorio para obtener resultados experimentales de las principales variables que afectan el proceso de hidrofuidización (Capítulo 3).
3. Modelado matemático de las transferencias que se llevan a cabo dentro del alimento durante la hidrofuidización (Capítulo 4).
4. Estudio del campo de flujo alrededor del alimento durante la hidrofuidización a través de técnicas computacionales (Capítulo 5).
5. Modelado matemático global del sistema (alimento + refrigerante) a través del acoplamiento de los modelos planteados en los puntos 3 y 4 (Capítulo 6).
6. Conclusiones generales (Capítulo 7).

1.9. Bibliografía

- Agnelli, M. E., Mascheroni, R. H. 2001. Cryomechanical freezing. A model for the heat transfer process. *Journal of Food Engineering* 47(4), 263–270.
- Amarante, A., Lanoisellé, J. -L. 2005. Heat transfer coefficients measurements in industrial freezing equipment by using heat flux sensors. *Journal of Food Engineering* 66(3), 377–386.
- Bald, W. B. 1991. *Food freezing: today and tomorrow*. Springer-Verlag. London. United Kingdom.
- Bel, O., Lallemand, A. 1999. Etude d'un fluide frigoporteur diphasique 1: caractéristiques thermophysiques intrinsèques d'un coulis de glace. *International Journal of Refrigeration* 22(3), 164–174.
- Bruzzone, A. 2002. Papas prefritas supercongeladas. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos. Ministerio de Economía y Producción. (www.alimentosargentinos.gov.ar/0-3/horta/p_pre_scong/Papas_prefritas.htm).
- Chou, S. K., Chua, K. J. 2003. On the study of the drying behavior of a heat-sensitive biomaterial undergoing stepwise-varying temperature schemes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42(20), 4939–4952.
- Cleland, D. J., Valentas, K. J. 1997. Prediction of freezing time and design of food freezers. En: *Handbook of Food Engineering Practice*. Valentas, K. J., Rotstein, E., Singh, R. P. (Eds.). CRC Press. Boca Raton, FL.
- CODEX. 1981. Norma del CODEX para las patatas (papas) fritas congeladas rápidamente. CODEX STAN 114.

- Conde, M. R. 2004. Properties of aqueous solutions of lithium and calcium chlorides: formulations for use in air conditioning equipment design. *International Journal of Thermal Sciences* 43(4), 367–382.
- Fennema, O. R., Powrie, W. D., Marth, E. H. 1973. *Low-temperature preservation of foods and living matter*. Marcel Dekker Inc. New York, NY.
- Fikiin, A. G. 1985. Method and system for water cooling of fish. Bulgarian Patent No. 40164. INRA. Sofia, Bulgaria.
- Fikiin, A. G. 1992. New method and fluidized water system for intensive chilling and freezing of fish. *Food Control* 3(3), 153–160.
- Fikiin, K. A. 2003. Novelty of food freezing research in Europe and beyond. Institut National de la Recherche Agronomique. Project No. QLK1-CT-2000-00040.
- Fikiin, K. A., Fikiin, A. G. 1998. Individual quick freezing of foods by hydrofluidisation and pumpable ice slurries. En: *IIR Proceedings Series “Refrigeration Science and Technology”* 6 (Sofia, Bulgaria), 319–326.
- Fikiin, K., Tsvetkov, O., Laptev, Y., Fikkin, A., Kolodyaznaya, V. 2003. Thermophysical and engineering issues of the immersion freezing of fruits in ice slurries based on sugar-ethanol aqueous solution. *Ecolibrium*, 10–15.
- Geers, L. F., Hanjalic, K., Tummers, M. J. 2006. Wall imprint of turbulence structures and heat transfer in multiple impinging jet arrays. *Journal of Fluid Mechanics* 546, 255–284.

- Guilpart, J. 2007. An overview on the cold applications throughout the world. En: 5th ALCUEFOOD Seminar. Refrigeration, Energy and Environment: Challenges and Perspectives (São Paulo, Brasil).
- Iliuta, M. C., Thomsen, K., Rasmussen, P. 2000. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part A. Methanol-water-salt systems. *Chemical Engineering Science* 55, 2673–2686.
- Jambunathan, K., Lai, E., Moss, M. A., Button, B. L. 1992. A review of heat transfer data for single circular jet impingement. *International Journal of Heat and Fluid Flow* 13(2), 106–115.
- Kondjoyan, A., Péneau, F., Boisson, H. -C. 2002. Effect of high free stream turbulence on heat transfer between plates and air flows: a review of existing experimental results. *International Journal of Thermal Sciences* 41, 1–16.
- Lee, D. H., Song, J., Chan Jo, M. 2004. The effects of nozzle diameter on impinging jet heat transfer and fluid flow. *Journal of Heat Transfer* 126(4), 554–557.
- Li, B., Sun, D. -W. 2002. Effect of power ultrasound on freezing rate during immersion freezing of potatoes. *Journal of Food Engineering* 55, 277–282.
- Lucas, T., Chourot, J. -M., Bouhon, Ph., Flick, D. 2001. Freezing of a porous medium in contact with concentrated aqueous freezant: numerical modeling of coupled heat and mass transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44, 2093–2106.
- Lucas, T., Flick, D., Raoult-Wack, A. L. 1999. Mass and thermal behavior of the food surface during immersion freezing. *Journal of Food Engineering* 41, 23–32.

- Lucas, T., Raoult-Wack, A. L. 1996. Immersion chilling and freezing: phase change and mass transfer in model food. *Journal of Food Science* 61(1), 127–131.
- Lucas, T., Raoult-Wack, A. L. 1998. Immersion chilling and freezing in aqueous refrigerating media: review and future trends. *International Journal of Refrigeration* 21(6), 419–429.
- Lugo, R., Fournaison, L., Chourot, J. -M., Guilpart, J. 2002. An excess function method to model the thermophysical properties of one-phase secondary refrigerants. *International Journal of Refrigeration* 25, 916–923.
- Mateos, M. 2003. Papa prefrita congelada. Documento 15. Estudio 1.EG.33.7. Secretaría de Política Económica. Ministerio de Economía. Argentina.
- Mosciaro, M. 2004. Caracterización de la producción y comercialización de la papa en Argentina. Área de Economía y Sociología Rural EEA. INTA Balcarce. Argentina.
- Olsson, E. E. M., Ahrné, L. M., Trägårdh, A. C. 2004. Heat transfer from a slot air jet impinging on a circular cylinder. *Journal of Food Engineering* 63, 393–401.
- Olsson, E. E. M., Ahrné, L. M., Trägårdh, A. C. 2005. Flow and heat transfer from multiple slot air jets impinging on circular cylinders. *Journal of Food Engineering* 67, 273–280.
- Özişik, M. N. 1994. *Finite difference methods in heat transfer*. CRC Press. Boca Raton, FL.
- Rahman, S. 1995. *Food properties handbook*. CRC Press. Boca Raton, FL.

- Ramaswamy, H. S., Awuah, G. B., Simpson, B. K. 1996. Biological verification of fluid-to-particle interfacial heat transfer coefficients in a pilot scale holding tube simulator. *Biotechnology Progress* 12, 527–532.
- Sander, B., Fredenslund, A., Rasmussen, P. 1986. Calculation of vapor-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. *Chemical Engineering Science* 41(5), 1171–1183.
- Santivarangkna, C., Kulozik, U., Foerst, P. 2008. Inactivation mechanisms of lactic acid starter cultures preserved by drying processes. *Journal of Applied Microbiology* 105, 1–13.
- Sarkar, A., Singh, R. P. 2004. Modeling flow and heat transfer during freezing of foods in forced airstreams. *Journal of Food Science* 69(9), E488–E496.
- Scheerlinck, N., Jancsó, P., Verboven, P., Nicolai, B. M. 2002. Influence of shape on the fast freezing of small fruits by means of hydrofluidization. En: *Proceedings of the International Conference on Agricultural Engineering (Budapest, Hungary)*. N° 02-PH-034.
- Scheerlinck, N., Verboven, P., Fikiin, K. A., De Baerdemaeker, J., Nicolai, B. M. 2001. Finite element computation of unsteady phase change heat transfer during freezing or thawing of foods by using a combined enthalpy and Kirchhoff transform method. *Transactions of the American Society for Agricultural Engineers* 44(2), 429–438.
- Schlüter, O., Urrutia Benet, G., Heinz, V., Knorr, D. 2004. Metastable states of water and ice during pressure-supported freezing of potato tissue. *Biotechnology Progress* 20, 799–810.

- Singh, N., Isono, N., Srichuwong, S., Noda, T., Nishinari, K. 2008. Structural, thermal and viscoelastic properties of potato starches. *Food Hydrocolloids* 22, 979–988.
- Sun, D. -W., Li, B. 2003. Microstructural change of potato tissues frozen by ultrasound-assisted immersion freezing. *Journal of Food Engineering* 57, 337–345.
- Tester, J. W., Modell, M. 1997. *Thermodynamics and its applications* (3rd Ed.). Prentice Hall. Upper Saddle River, NJ.
- Thomsen, K. 1997. *Aqueous electrolytes: model parameters and process simulation*. Ph.D. Thesis. Technical University of Denmark. Denmark.
- Thomsen, K., Iluta, M. C., Rasmussen, P. 2004. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor-liquid-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part B. Alcohol (ethanol, propanols, butanols)-water-salt systems. *Chemical Engineering Science* 59, 3631–3647.
- Thomsen, K., Rasmussen, P., Gani, R. 1996. Correlation and prediction of thermal properties and phase behavior for class of aqueous electrolyte systems. *Chemical Engineering Science* 51(14), 3675–3683.
- USS. 1976. *United States Standards for grades of frozen hash brown potatoes*. United States Department of Agriculture. USA.
- Verboven, P., Nicolai, B. M., Scheerlinck, N., De Baerdemaeker, J. 1997. The local surface heat transfer coefficient in thermal food process calculations: a CFD approach. *Journal of Food Engineering* 33, 15–35.

- Verboven, P., Scheerlinck, N., Nicolai, B. M. 2003. Surface heat transfer coefficients to stationary spherical particles in an experimental unit for hydrofluidisation freezing of individual foods. *International Journal of Refrigeration* 26, 328–336.
- Whitaker, S. 1977. Simultaneous heat, mass, and momentum transfer in porous media: a theory of drying. En: *Advances in Heat Transfer* 13. Hartnett, J. P., Irvine, T. F. (Eds.). Academic Press. New York, NY.
- Zorrilla, S. E., Rubiolo, A. C. 2005a. Mathematical modeling for immersion chilling and freezing of foods. Part I: model development. *Journal of Food Engineering* 66(3), 329–338.
- Zorrilla, S. E., Rubiolo, A. C. 2005b. Mathematical modeling for immersion chilling and freezing of foods. Part II: model solution. *Journal of Food Engineering* 66(3), 339–351.

Capítulo 2

Propiedades termodinámicas de soluciones refrigerantes líquidas

Capítulo 2

Propiedades termodinámicas de soluciones refrigerantes

líquidas

2.1. Resumen

En el presente capítulo se estudió el comportamiento de un modelo termodinámico de energía libre de Gibbs de exceso para sistemas mezclas de electrolitos y no-electrolitos, considerando las condiciones de temperatura y concentración utilizadas en la refrigeración y/o congelación de alimentos por inmersión en soluciones refrigerantes líquidas. Se utilizó el modelo UNIQUAC extendido para electrolitos. Se compararon los valores de capacidad calorífica, temperatura inicial de congelación y densidad estimados por el modelo con datos experimentales extraídos de la bibliografía para soluciones acuosas binarias de NaCl, KCl, CaCl₂ y etanol. Para la estimación de la densidad fue necesaria la incorporación de sólo dos parámetros adicionales por cada especie química involucrada. En general, las propiedades estudiadas fueron satisfactoriamente predichas por el modelo.

2.2. Introducción

En los modelos matemáticos para la predicción de las transferencias de energía y materia en procesos ICF (Lucas *et al.*, 2001; Zorrilla y Rubiolo, 2005a, 2005b) es muy importante tener información acerca de las propiedades termofísicas de la solución acuosa ocluida en el alimento. Por otro lado, las propiedades de transporte en la superficie del alimento (es decir, coeficientes de transferencia de energía y materia) son comúnmente determinadas a partir de las propiedades termofísicas del líquido refrigerante (Kondjoyan, 2006). Además de ser importantes para la industria de alimentos, las propiedades termofísicas de los refrigerantes acuosos a temperaturas por debajo de 0°C tienen importantes implicaciones geoquímicas y geofísicas en ambientes terrestres, marinos y atmosféricos de regiones frías (Mironenko *et al.*, 1997).

Fikiin *et al.* (2003) señalaron que la disponibilidad de datos de propiedades físicas y de comportamiento de medios refrigerantes multicomponentes es aún escasa. En la bibliografía existen algunas relaciones experimentales para la estimación de las propiedades termodinámicas de medios refrigerantes binarios y ternarios, la mayoría con forma de polinomios (Rahman, 1995; Lugo *et al.*, 2002; Fikiin *et al.*, 2003); por lo tanto, poseen restricciones debido al rango de validez experimental. Asimismo, existe una necesidad de planteos teóricos y modelos basados en la termodinámica, los cuales permitan analizar conveniente y flexiblemente diferentes escenarios físicos, por ejemplo, simulación y optimización

de procesos para un amplio rango de condiciones físicas para alcanzar las mejores condiciones operacionales.

Un método para estimar las propiedades termodinámicas (capacidad calorífica, temperatura de congelación, entalpía de mezcla, etc.) de una solución consiste en modelar la energía libre de Gibbs (G), conociendo su dependencia con la temperatura, la presión y la concentración (Tester y Modell, 1997).

En la bibliografía se encuentran varios modelos para G que tienen en cuenta las interacciones presentes en una solución líquida compuesta por electrolitos y no-electrolitos. Uno de ellos es el denominado “UNIQUAC extendido” propuesto por Sander *et al.* (1986). El mismo propone extender el modelo UNIQUAC original (Abrams y Prausnitz, 1975) a través de la adición de un término del tipo Debye-Hückel para considerar las interacciones iónicas, denominadas de largo alcance.

El objetivo de este estudio fue analizar el comportamiento de un modelo de energía libre de Gibbs de exceso para sistemas mezclas de electrolitos y no-electrolitos para la predicción de propiedades termodinámicas, considerando las condiciones de temperatura y concentración utilizadas en la refrigeración y/o congelación de alimentos por inmersión en soluciones refrigerantes líquidas.

2.3. Teoría

2.3.1. Energía libre de Gibbs

La energía libre molar de Gibbs (G) de un sistema puede definirse como (Tester y Modell, 1997):

$$G(p, T, x) = H(p, T, x) - T S(p, T, x) \quad (2.1)$$

donde H es la entalpía molar del sistema, T es la temperatura del sistema y S es la entropía molar del sistema.

Cada propiedad termodinámica está relacionada con las otras propiedades termodinámicas a través de relaciones matemáticas. Por lo tanto, al conocer una propiedad y su dependencia con los parámetros del sistema se pueden conocer las restantes. En general, la propiedad base que se desea conocer para calcular las restantes es la energía libre de Gibbs.

La energía libre de Gibbs se puede calcular mediante:

$$G = G_E + G_{ER} \quad (2.2)$$

donde G_{ER} es la energía libre molar de un sistema en el estado de referencia o ideal y G_E es el aporte en exceso a dicho sistema perfecto.

Existen dos tipos de estados de referencia que son utilizados en la termodinámica de soluciones: a) estado de referencia solución perfecta (SP) y b) estado de referencia solución diluida ideal (SDI) (Tester y Modell, 1997). El primero se utiliza para los componentes de un sistema que cuando están en su estado puro poseen el mismo estado de agregación que el del sistema y el segundo, para aquellos componentes que poseen un estado de agregación diferente al del sistema cuando están puros. Un ejemplo típico es una solución acuosa de NaCl, KCl y etanol. Para

Capítulo 2 - Propiedades termodinámicas de soluciones refrigerantes líquidas

NaCl y KCl se debería usar el estado de referencia de solución diluida ideal debido a que en su estado puro estos componentes son sólidos, mientras que para etanol y agua se puede usar el estado de referencia de solución perfecta porque estos compuestos son líquidos en su estado puro.

Por otro lado, la energía libre de Gibbs de exceso puede ser definida en función de los coeficientes de actividad γ de la siguiente forma:

$$G_E = \sum_{i=1}^n x_i RT \ln \gamma_i \quad (2.3)$$

Uno de los postulados básicos de la termodinámica clásica establece que “*cada factor de desviación al comportamiento perfecto (o ideal), que puede ser identificado en una solución real multicomponente, contribuye independientemente a la descripción del comportamiento de dicha solución*”. Esto implica que cada factor de desviación al comportamiento ideal actúa en forma independiente del otro y por lo tanto son factores aditivos. En general se pueden encontrar tres factores de desviación al comportamiento perfecto: a) interacciones por tamaño, entrópicas o combinatoriales, b) interacciones de corto alcance, entálpicas o residuales y c) interacciones de largo alcance, iónicas o de Debye-Hückel. Las interacciones de tamaño tienen en cuenta la gran contribución entrópica determinada por los tamaños y formas de las moléculas constituyentes y sus fracciones molares, las interacciones de corto alcance dependen de las fuerzas intermoleculares que conducen a entalpías de mezclado finitas (interacciones de tipo bipolar, dipolo inducido, dipolo instantáneo) y, las interacciones de largo alcance tienen en cuenta las fuerzas

electroestáticas que se generan por la presencia de iones cargados eléctricamente en el sistema (Tester y Modell, 1997).

Por lo tanto, la contribución en exceso a la idealidad de la energía libre de Gibbs se puede estimar de la siguiente forma:

$$G_E = G_C + G_R + G_{D-H} \quad (2.4)$$

donde la energía de exceso tiene en cuenta tres contribuciones: tamaño o combinatorial (G_C), corto alcance o residual (G_R) y largo alcance o de Debye-Hückel (G_{D-H}).

Existen diversos modelos para representar estas contribuciones. Dichos modelos pueden ser empíricos como el modelo de Margules para G_R (Walas, 1985), o semiteóricos como los modelos de Flory-Huggins (Flory, 1941; Huggins, 1941), de Wilson (Wilson, 1964), de NRTL (*Non-Random Two Liquid*) (Renon y Prausnitz, 1968), de UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical Activity Coefficients*) (Abrams y Prausnitz, 1975) para estimar G_C y G_R , y los modelos de Debye-Hückel (Tester y Modell, 1997) y de Pitzer (Pitzer, 1973; Pitzer, 1980) para estimar G_{D-H} .

2.3.2. Modelo UNIQUAC extendido

El modelo UNIQUAC extendido propuesto por Sander *et al.* (1986), modificado por Nicolaisen *et al.* (1993) y estudiado por Thomsen y colaboradores (Thomsen *et al.*, 1996, 2004; Thomsen, 1997; Iliuta *et al.*, 2000), fue seleccionado para estudiar el comportamiento de las soluciones refrigerantes.

Capítulo 2 - Propiedades termodinámicas de soluciones refrigerantes líquidas

En la Ec. (2.4) se consideró cada contribución mediante las siguientes ecuaciones:

- *Interacciones combinatoriales*

$$\frac{G_C}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) - \frac{z}{2} \sum_{i=1}^n q_i x_i \ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (2.5)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^n x_j q_j} \quad (2.6)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^n x_j r_j} \quad (2.7)$$

- *Interacciones residuales*

$$\frac{G_R}{RT} = - \sum_{i=1}^n q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (2.8)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left[\frac{-(u_{ji} - u_{ii})}{T} \right] \quad (2.9)$$

$$u_{ji} = u_{ji}^o + u_{ji}^t (T - 298,15) \quad (2.10)$$

Se debe tener en cuenta que $u_{ji}^o = u_{ij}^o$ y $u_{ji}^t = u_{ij}^t$

- *Interacciones de Debye-Hückel*

$$\frac{G_{D-H}}{RT} = -x_s M_s \frac{4A}{b^3} \left[\ln\left(1 + bI^{1/2}\right) - bI^{1/2} + \frac{b^2 I}{2} \right] \quad (2.11)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i z_i^2 \quad (2.12)$$

$$A = \frac{F^3}{4\pi N_A} \left[\frac{\rho_s}{2(\epsilon_o \epsilon_r RT)^3} \right]^{1/2} \quad (2.13)$$

De acuerdo a los diferentes estados de referencia, los coeficientes de actividad se relacionan mediante:

$$\ln \gamma_i^{(SDI)} = \ln \gamma_i^{(SP)} - \ln \gamma_i^\infty \quad (2.14)$$

$$\ln \gamma_i^\infty = \lim_{x_s \rightarrow 1} (\ln \gamma_i^{(SP)}) \quad (2.15)$$

$\gamma^{(SDI)}$ y $\gamma^{(SP)}$ son los coeficientes de actividad de la especie i cuando la solución diluida ideal y la solución perfecta son los estados de referencia, respectivamente. γ_i^∞ es el coeficiente de actividad de la especie i a dilución infinita cuando el estado de referencia es la solución perfecta.

Finalmente, utilizando la Ec. (2.3) y teniendo en cuenta las Ecs. (2.4) y (2.14), se obtiene la ecuación para la energía libre de exceso molar del sistema:

$$\begin{aligned} \frac{G_E}{RT} = & \sum_{i=1}^l x_i \sum_{f=1}^3 \ln \gamma_{i,f}^{(SP)} + \sum_{i=l+1}^r x_i \sum_{f=1}^3 (\ln \gamma_{i,f}^{(SP)} - \ln \gamma_{i,f}^{\infty}) \\ & + \sum_{i=r+1}^n x_i \sum_{f=1}^2 (\ln \gamma_{i,f}^{(SP)} - \ln \gamma_{i,f}^{\infty}) + \sum_{i=r+1}^n x_i \ln \gamma_{i,D-H}^{(SDI)} \end{aligned} \quad (2.16)$$

donde el subíndice f indica el tipo de interacción ($f = 1$: C, $f = 2$: R y $f = 3$: D-H). El primer término de la Ec. (2.16) representa a las especies moleculares que en estado puro son líquidas (por ejemplo agua, etanol, etc.), el segundo término representa a las especies moleculares que en estado puro son sólidas (por ejemplo azúcares, urea, etc.), mientras que los dos últimos términos corresponden a las especies iónicas (por ejemplo NaCl, KCl, etc.).

Los coeficientes de actividad para cada especie se pueden determinar mediante:

$$\ln \gamma_i = \left. \frac{\partial (nG_E/RT)}{\partial n_i} \right|_{p,T,n_{j \neq i}} \quad (2.17)$$

Por lo tanto, los coeficientes de actividad que se derivan del modelo propuesto y se utilizan en la Ec. (2.16) son:

$$\ln \gamma_{i,C}^{(SP)} = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \left(\sum_{j=1}^n x_j l_j \right) \quad (2.18)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.19)$$

$$\ln \gamma_{i,R}^{(SP)} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (2.20)$$

$$\ln \gamma_{i,D-H}^{(SP)} = \frac{2AM_s}{b^3} \left[(1 + bI^{1/2}) - \frac{1}{(1 + bI^{1/2})} - 2 \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad (2.21)$$

$$\ln \gamma_{i,D-H}^{(SDI)} = -Az_i^2 \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (2.22)$$

$$\ln \gamma_{i,C}^{\infty} = \ln \left(\frac{r_i}{r_s} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left(\frac{q_i r_s}{q_s r_i} \right) + l_i - \frac{r_i}{r_s} l_i \quad (2.23)$$

$$\ln \gamma_{i,R}^{\infty} = q_i [1 - \ln(\tau_{si}) - \tau_{is}] \quad (2.24)$$

$$\ln \gamma_{i,D-H}^{\infty} = 0 \quad (2.25)$$

La fuerza iónica es calculada mediante:

$$I = \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^n x_i z_i^2}{x_w M_w} \quad (2.26)$$

donde el agua es considerada como el solvente.

Cabe destacar que en el modelo usado se deben utilizar las fracciones molares de las especies disociadas (por ejemplo para una solución de NaCl y H₂O, se deben considerar: x_{Na^+} , x_{Cl^-} y $x_{\text{H}_2\text{O}}$).

Para poder comparar los resultados obtenidos con los datos experimentales es necesario efectuar una transformación de las fracciones molares debido a que el modelo propuesto tiene en cuenta las fracciones molares de todas las especies que intervienen en el sistema. La expresión general para el cálculo de las fracciones molares que utiliza el modelo es la siguiente:

$$x_i = \frac{\sum_{j=1}^n \nu_{ij} x_j'}{1 + \sum_{j=1}^n (\nu_j - 1) x_j'} \quad (2.27)$$

donde ν_{ij} es el coeficiente estequiométrico de la especie i (puede ser catión, anión o una molécula) formada a partir del componente j (si se trata de una molécula no disociable dicho coeficiente es igual a 1), x_j' son las fracciones molares comunes de los componentes j en la solución y ν_j es el coeficiente estequiométrico total del componente j (por ejemplo para NaCl el coeficiente ν_j es 2, para CaCl₂ es 3, para H₂O es 1).

Por ejemplo, para una solución de CaCl₂, NaCl y H₂O, la Ec. (2.27) para cada una de las especies presentes será:

$$x_{H_2O} = \frac{x'_{H_2O}}{1 + (v_{CaCl_2} - 1)x'_{CaCl_2} + (v_{NaCl} - 1)x'_{NaCl} + (v_{H_2O} - 1)x'_{H_2O}} = \frac{x'_{H_2O}}{1 + 2x'_{CaCl_2} + x'_{NaCl}} \quad (2.28)$$

$$x_{Na^+} = \frac{v_{Na^+, NaCl} x'_{NaCl}}{1 + (v_{CaCl_2} - 1)x'_{CaCl_2} + (v_{NaCl} - 1)x'_{NaCl} + (v_{H_2O} - 1)x'_{H_2O}} = \frac{x'_{NaCl}}{1 + 2x'_{CaCl_2} + x'_{NaCl}} \quad (2.29)$$

$$x_{Ca^{++}} = \frac{v_{Ca^{++}, CaCl_2} x'_{CaCl_2}}{1 + (v_{CaCl_2} - 1)x'_{CaCl_2} + (v_{NaCl} - 1)x'_{NaCl} + (v_{H_2O} - 1)x'_{H_2O}} = \frac{x'_{CaCl_2}}{1 + 2x'_{CaCl_2} + x'_{NaCl}} \quad (2.30)$$

$$x_{Cl^-} = \frac{v_{Cl^-, CaCl_2} x'_{CaCl_2} + v_{Cl^-, NaCl} x'_{NaCl}}{1 + (v_{CaCl_2} - 1)x'_{CaCl_2} + (v_{NaCl} - 1)x'_{NaCl} + (v_{H_2O} - 1)x'_{H_2O}} = \frac{2x'_{CaCl_2} + x'_{NaCl}}{1 + 2x'_{CaCl_2} + x'_{NaCl}} \quad (2.31)$$

2.3.2.1. Capacidad calorífica

La relación que existe entre la energía libre molar del sistema y la capacidad calorífica molar del mismo es:

$$C_p = -T \left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_{p,x} \quad (2.32)$$

Usando la Ec. (2.16) en la Ec. (2.32) se obtiene:

$$C_{pE} = -RT \left\{ \sum_{i=1}^l x_i \sum_{f=1}^3 \frac{\partial^2 (T \ln \gamma_{i,f}^{(SP)})}{\partial T^2} + \sum_{i=l+1}^r x_i \sum_{f=1}^3 \left(\frac{\partial^2 (T \ln \gamma_{i,f}^{(SP)})}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 (T \ln \gamma_{i,f}^{\infty})}{\partial T^2} \right) \right. \\ \left. + \sum_{i=r+1}^n x_i \sum_{f=1}^2 \left(\frac{\partial^2 (T \ln \gamma_{i,f}^{(SP)})}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 (T \ln \gamma_{i,f}^{\infty})}{\partial T^2} \right) + \sum_{i=r+1}^n x_i \frac{\partial^2 (T \ln \gamma_{i,D-H}^{(SD1)})}{\partial T^2} \right\} \quad (2.33)$$

Capítulo 2 - Propiedades termodinámicas de soluciones refrigerantes líquidas

Las expresiones de los términos de la Ec. (2.33) se resumen en el Apéndice A, Sección A.1.

Finalmente la capacidad calorífica molar del sistema se calcula mediante:

$$Cp = Cp_E + Cp_{ER} \quad (2.34)$$

donde

$$Cp_{ER} = \sum_{i=1}^n x_i \bar{C}p_{i,ER} \quad (2.35)$$

Si la especie i es sólida en su estado puro, $\bar{C}p_{i,ER} = \bar{C}p_i^\infty$ y si la especie i es líquida en su estado puro, $\bar{C}p_{i,ER} = Cp_i^\circ$.

2.3.2.2. Densidad

La densidad de una solución puede definirse de la siguiente forma:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n x_i M_i \quad (2.36)$$

La relación que existe entre la energía libre molar y el volumen molar del sistema es:

$$V = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T,x} \quad (2.37)$$

Usando la Ec. (2.16) en la Ec. (2.37) se obtiene:

$$V_E = RT \left\{ \sum_{i=1}^l x_i \sum_{f=1}^3 \frac{\partial(\ln \gamma_{i,f}^{(SP)})}{\partial p} + \sum_{i=l+1}^r x_i \sum_{f=1}^3 \left[\frac{\partial(\ln \gamma_{i,f}^{(SP)})}{\partial p} - \frac{\partial(\ln \gamma_{i,f}^{\infty})}{\partial p} \right] \right. \\ \left. + \sum_{i=r+1}^n x_i \sum_{f=1}^2 \left[\frac{\partial(\ln \gamma_{i,f}^{(SP)})}{\partial p} - \frac{\partial(\ln \gamma_{i,f}^{\infty})}{\partial p} \right] + \sum_{i=r+1}^n x_i \frac{\partial(\ln \gamma_{i,D-H}^{(SDI)})}{\partial p} \right\} \quad (2.38)$$

Las expresiones de los términos de la Ec. (2.38) se resumen en el Apéndice A, Sección A.2.

En el modelo de energía de Gibbs usado, la influencia de la temperatura es considerada a través de los parámetros de interacción binarios (Ecs. (2.9) y (2.10)). Algunos autores han considerado la influencia de la presión sobre G para predecir propiedades volumétricas (Humffray, 1989; Wang *et al.*, 2002; Zafarani-Moattar y Sardroodi, 2003; Sardroodi y Zafarani-Moattar, 2004). En general, estos autores obtuvieron muy buenos resultados al predecir la densidad en varias soluciones de electrolitos a temperatura por encima de 0°C considerando parámetros adicionales de interacción. Por otra parte, aunque los parámetros q y r son, en teoría, sólo función de la naturaleza de las moléculas o iones (Abrams y Prausnitz, 1975; Banerjee *et al.*, 2005), algunos autores consideraron a estos parámetros como función de la temperatura para conseguir una mejor precisión del modelo (Kabadi, 1999; Wiśniewska-Gocłowska y Malanowski, 2001). Por lo tanto, se consideró que q , r y A

Capítulo 2 - Propiedades termodinámicas de soluciones refrigerantes líquidas

(Ecs. (2.6), (2.7) y (2.13)) dependen de la presión. En este estudio, los parámetros q y r dependientes de la presión son:

$$q_i = q_i^{\text{biblio}} + q_i^{\text{p}}(p - p_0) \quad (2.39)$$

$$r_i = r_i^{\text{biblio}} + r_i^{\text{p}}(p - p_0) \quad (2.40)$$

donde q_i^{biblio} y r_i^{biblio} son los parámetros originales encontrados en la bibliografía y q_i^{p} y r_i^{p} son los parámetros de ajuste. Las Ecs. (2.39) y (2.40) fueron utilizadas debido a su conveniente forma matemática. Diferenciando las Ecs. (2.39) y (2.40) con respecto a la presión y teniendo en cuenta que los procesos ICF son llevados a cabo a presión atmosférica p_0 , los valores de q_i^{p} y r_i^{p} pueden ser ajustados usando los datos de densidad. Cabe aclarar que cuando se usan las Ecs. (2.39) y (2.40) en el parámetro τ , $q_i = q_i^{\text{biblio}}$ y $r_i = r_i^{\text{biblio}}$.

Finalmente el volumen molar del sistema se calcula mediante

$$V = V_{\text{E}} + V_{\text{ER}} \quad (2.41)$$

donde

$$V_{\text{ER}} = \sum_{i=1}^n x_i \bar{V}_{i,\text{ER}} \quad (2.42)$$

Si la especie i es sólida en su estado puro, $\bar{V}_{i,ER} = \bar{V}_i^\infty$ y si la especie i es líquida en su estado puro, $\bar{V}_{i,ER} = V_i^o$.

2.3.2.3. Temperatura de congelación

La temperatura de congelación de un solvente puro es la temperatura a la cual la fase sólida y la fase líquida pueden existir en equilibrio. En el caso de las soluciones acuosas, la adición de un soluto hace disminuir el punto de congelación y permite la coexistencia de las fases líquida y sólida de un sistema en equilibrio a varias temperaturas (Fennema *et al.*, 1973). La temperatura de congelación en una solución es la temperatura a la cual el agua presente pasa de estado líquido a sólido. Para poder estudiar el comportamiento de este cambio de fase a través de la termodinámica es necesario suponer que este proceso se lleva a cabo en un estado quasi-estacionario. En estas condiciones, el potencial químico del agua es igual en ambas fases:

$$\mu_w^{\text{Sól}} = \mu_w^{\text{Liq}} \quad (2.43)$$

Además, considerando que el agua en la fase sólida está pura (hielo puro) y que en la fase líquida está como especie en una solución, resulta que:

$$\mu_w^{\text{Sól},o} = \mu_w^{\text{Liq},o} + RT \ln a_w \quad (2.44)$$

Reordenando la Ec. (2.44) se obtiene:

$$\frac{\mu_w^{\text{Liq},o} - \mu_w^{\text{Sól},o}}{T} = \frac{\Delta \bar{G}_{\text{fus}}}{T} = -R \ln a_w \quad (2.45)$$

Si se deriva la Ec. (2.45) con respecto a a_w manteniendo p , T y x constantes:

$$R \frac{\partial \ln a_w}{\partial a_w} = - \frac{\partial \left(\frac{\Delta \bar{G}_{\text{fus}}}{T} \right)}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial a_w} \quad (2.46)$$

y teniendo en cuenta que:

$$\left. \frac{\partial \left(\frac{\Delta \bar{G}}{T} \right)}{\partial T} \right|_p = - \frac{\Delta \bar{H}}{T^2} \quad (2.47)$$

la Ec. (2.46) resulta:

$$\frac{R}{a_w} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{fus}}}{T^2} \frac{\partial T}{\partial a_w} \quad (2.48)$$

Integrando la Ec. (2.48) para el agua en estado puro y el agua como especie en una solución:

$$R \ln a_w = \int_{T_o}^{T_f} \frac{\Delta \bar{H}_{\text{fus}}}{T^2} dT \quad (2.49)$$

Usando las Ecs. (2.18) a (2.25), la expresión para el $\ln a_w$ es:

$$\begin{aligned}
 \ln a_w = & \ln\left(\frac{\phi_w}{x_w}\right) + \frac{z}{2}q_w \ln\left(\frac{\theta_w}{\phi_w}\right) + \left[\frac{z}{2}(r_w - q_w) - (r_w - 1)\right] - \frac{\phi_w}{x_w} \left(\sum_{i=1}^n x_i l_i\right) \\
 & + q_w \left[1 - \ln\left(\sum_{i=1}^n \theta_i \tau_{iw}\right) - \frac{\sum_{i=1}^n \theta_i \tau_{wi}}{\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji}} \right] \\
 & + \frac{2AM_w}{b^3} \left[(1 + bI^{1/2}) - \frac{1}{(1 + bI^{1/2})} - 2 \ln(1 + bI^{1/2}) \right] + \ln x_w \quad (2.50)
 \end{aligned}$$

Finalmente, conociendo la dependencia de $\Delta\bar{H}_{fus}$ con la temperatura (Dougherty y Howard, 1998) e integrando la Ec. (2.49), se puede determinar la temperatura de congelación T_f .

2.4. Materiales y métodos

El modelo propuesto se utilizó para predecir las propiedades termodinámicas de soluciones acuosas binarias de NaCl, KCl, CaCl₂ y etanol.

2.4.1. Parámetros del modelo UNIQUAC

Los valores de los parámetros de UNIQUAC, q y r , que se utilizaron en este estudio se obtuvieron de Thomsen *et al.* (1996 y 2004) (Tabla 2.1). Por otro lado, los parámetros de la Ec. (2.10) se obtuvieron de Thomsen *et al.* (1996 y 2004), Christensen y Thomsen (2003) y García *et al.* (2005) (Tabla 2.2 y Tabla 2.3).

Tabla 2.1 Parámetros q y r del modelo UNIQUAC (Thomsen *et al.*, 1996, 2004).

Especies	q	r
H ₂ O	1,400	0,9200
Na ⁺	1,1990	1,4034
K ⁺	2,4306	2,2304
Ca ⁺⁺	1,480	3,870
Cl ⁻	10,197	10,386
Etanol	5,880	5,880

Tabla 2.2. Parámetros de interacción binarios u_{ji}^o del modelo UNIQUAC (Thomsen *et al.*, 1996, 2004; Christensen y Thomsen, 2003; García *et al.*, 2005).

i/j	H ₂ O	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	Etanol
H ₂ O	0	733,286	535,023	496,3523	1523,39	496,8
Na ⁺		0	-46,194	-100,0298	1443,23	2795,0
K ⁺			0	-402,9549	1465,18	745,4
Ca ⁺⁺				0	1805,59	-
Cl ⁻					2214,81	1650,0
Etanol						624,0

Tabla 2.3. Parámetros de interacción binarios u_{ji}^t del modelo UNIQUAC (Thomsen *et al.*, 1996, 2004; Christensen y Thomsen, 2003; García *et al.*, 2005).

i/j	H ₂ O	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	Etanol
H ₂ O	0	0,4872	0,9936	-8,0654	14,631	0,282
Na ⁺		0	0,1190	-4,6556	15,635	0
K ⁺			0	-3,3100	15,329	1,806
Ca ⁺⁺				0	11,14	-
Cl ⁻					14,436	14,32
Etanol						0

2.4.2. Capacidad calorífica

La dependencia de la constante de Debye-Hückel con la temperatura fue estimada mediante un polinomio propuesto por Nicolaisen *et al.* (1993).

$$A = 35,765 + 4,222 \times 10^{-2}(T - 273,15) + 3,681 \times 10^{-4}(T - 273,15)^2 \quad (2.51)$$

Esta expresión fue obtenida para temperaturas por encima de 0°C. En este caso se supone que dicha expresión puede ser utilizada en el rango de temperaturas por debajo de 0°C más bajas planteado en este trabajo. Esta suposición puede ser realizada debido a que A posee una variación suave para el rango de temperaturas por encima de 0°C (Marion *et al.*, 2005).

Capítulo 2 - Propiedades termodinámicas de soluciones refrigerantes líquidas

Los valores de Cp_i^0 y $\bar{C}p_i^\infty$ fueron estimados mediante la expresión propuesta por [Thomsen et al. \(1996\)](#):

$$Cp_i = \delta_{1,i} + \delta_{2,i}T + \frac{\delta_{3,i}}{T - 200} \quad (2.52)$$

Los valores de los parámetros $\delta_{1,i}$, $\delta_{2,i}$ y $\delta_{3,i}$ usados son los propuestos por [Thomsen et al. \(1996\)](#) (Tabla 2.4). Para el caso de Ca^{++} , dichos parámetros fueron obtenidos por ajuste de valores experimentales a la Ec. (2.52).

Tabla 2.4. Parámetros para calcular Cp_i ([Thomsen et al., 1996](#)).

Especie	$\delta_{1,i} \times 10^3$ [J kmol ⁻¹ K ⁻¹]	$\delta_{2,i} \times 10^3$ [J kmol ⁻¹ K ⁻²]	$\delta_{3,i} \times 10^3$ [J kmol ⁻¹]
H ₂ O	58,370	0,03896	523,88
Na ⁺	600,62	-1,1006	-23232
K ⁺	415,09	-0,8142	-16316
Ca ⁺⁺	-5478,24 ^a	14,433 ^a	75680,34 ^a
Cl ⁻	400,35	-1,1312	-18574
Etanol	-5,677	0,469	-

a: Valor obtenido en este estudio.

2.4.3. Densidad

Para obtener los parámetros q_i^p y r_i^p mediante el ajuste del modelo a los datos experimentales de la densidad se utilizó un programa escrito en MATLAB 6.5 (The Mathworks, Natick, USA) (Apéndice A, Sección A.3). En el mismo se empleó un algoritmo de minimización no-lineal multidimensional de Nelder-Mead (Lagarias *et al.*, 1998). La función objetivo (FO) utilizada fue:

$$FO = \sum_{\text{datos}} \left| \frac{\rho^{exp} - \rho^{calc}}{\rho^{exp}} \right| \quad (2.53)$$

Para la estimación de los parámetros se usó un total de 940 datos experimentales binarios obtenidos de varias fuentes.

Los valores de V_i^0 y \bar{V}_i^∞ fueron calculados mediante:

$$V_i^0 = \frac{\delta_{4,i} \left[1 + \left(\frac{T}{\delta_{5,i}} \right)^{\delta_{6,i}} \right]}{\delta_{7,i}} \quad (2.54)$$

$$\bar{V}_i^\infty = \delta_{4,i} + \delta_{5,i}T + \delta_{6,i}T^2 + \delta_{7,i}T^3 \quad (2.55)$$

En la Tabla 2.5 se muestran los coeficientes usados en las Ecs. (2.54) y (2.55).

Capítulo 2 - Propiedades termodinámicas de soluciones refrigerantes líquidas

Tabla 2.5. Coeficientes usados en las Ecs. (2.54) y (2.55) para el cálculo de los volúmenes molares parciales a dilución infinita y de los compuestos puros.

Especie	$\delta_{4,i}$ [m ³ mol ⁻¹]	$\delta_{5,i}$ [m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹]	$\delta_{6,i}$ [m ³ mol ⁻¹ K ⁻²]	$\delta_{7,i}$ [m ³ mol ⁻¹ K ⁻³]	R ²	Ref.
H ₂ O	0,30542	647,13	0,081	5,459	-	a
Na ⁺	-6,642×10 ⁻²	3,682×10 ⁻⁴	-5,040×10 ⁻⁷	-	0,990	b
K ⁺	-5,894×10 ⁻²	4,019×10 ⁻⁴	-5,851×10 ⁻⁷	-	0,973	b
Ca ⁺⁺	-0,5037	4,341×10 ⁻³	-1,282×10 ⁻⁵	1,248×10 ⁻⁸	0,993	b
Cl ⁻	-5,579×10 ⁻²	4,622×10 ⁻⁴	-7,234×10 ⁻⁷	-	0,993	b
Etanol	0,27627	513,92	0,2331	1,648	-	a

a: [Perry et al. \(1997\)](#).

b: Ajustado en este trabajo a partir de los datos publicados por [Millero \(1971\)](#).

2.4.4. Temperatura de congelación

La expresión utilizada para el cálculo de $\Delta\bar{H}_{fus}$ es ([Rahman, 1995](#)):

$$\Delta\bar{H}_{fus} = \lambda_1 + \lambda_2 T + \lambda_3 T^2 \quad (2.56)$$

donde $\lambda_1 = -9700667,93 \text{ J kmol}^{-1}$, $\lambda_2 = 78167,031 \text{ J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, y $\lambda_3 = -75,49542 \text{ J kmol}^{-1} \text{ K}^{-2}$.

Usando la Ec. (2.56), la Ec. (2.49) resulta:

$$R \ln a_w = \left(\frac{\lambda_1}{T_f T_o} + \lambda_3 \right) (T_f - T_o) + \lambda_2 \ln \left(\frac{T_f}{T_o} \right) \quad (2.57)$$

2.4.5. Datos experimentales

En la Tabla 2.6, Tabla 2.7 y Tabla 2.8 se indican las referencias bibliográficas de donde se obtuvieron los valores experimentales de capacidad calorífica, densidad y temperatura de congelación, respectivamente, para la comparación con los valores obtenidos en este trabajo.

Tabla 2.6. Fuentes bibliográficas para los datos de capacidad calorífica.

Soluto	Rango		Referencia
	T [°C]	w [kg kg ⁻¹]	
NaCl	-33 a 12	0 a 0,208	Archer y Carter (2000)
NaCl	0 a 40	0 a 0,1	Chen (1982)
NaCl	15 a 45	0 a 0,06	Hess y Gramkee (1940)
NaCl	-10 a 30	0,05 a 0,25	ICT (2003)
NaCl	6 a 57	0,07 a 0,25	Perry <i>et al.</i> (1997)
NaCl	35 a 41	0 a 0,07	White (1940)
KCl	15 a 45	0 a 0,07	Hess y Gramkee (1940)
KCl	6 a 40	0 a 0,249	ICT (2003)
KCl	6 a 40	0,04 a 0,25	Perry <i>et al.</i> (1997)
KCl	25	0 a 0,157	Randall y Rossini (1929)
KCl	30 a 130	0 a 0,118	Ruterjans <i>et al.</i> (1969)
CaCl ₂	-30 a 40	0 a 0,35	Conde (2004)
CaCl ₂	-40 a 30	0,08 a 0,3	ICT (2003)
Etanol	3 a 41	0 a 1	ICT (2003)
Etanol	-20 a 20	0,107 a 0,903	Khan (2004)
Etanol	3 a 41	0,1 a 1	Perry <i>et al.</i> (1997)

Tabla 2.7. Fuentes bibliográficas para los datos de densidad.

Solutos	Rango		Referencia
	T [°C]	w [kg kg ⁻¹]	
NaCl	-20 a 30	0,05 a 0,25	ICT (2003)
NaCl	-20 a 20	0 a 0,26	Mironenko <i>et al.</i> (2001)
NaCl	0 a 100	0,01 a 0,26	Perry <i>et al.</i> (1997)
KCl	0 a 100	0,01 a 0,28	Perry <i>et al.</i> (1997)
KCl	-10,6 a 20	0 a 0,3	Pronk (2006)
KCl	20	0,05 a 0,24	Weast (1974)
CaCl ₂	-30 a 30	0,05 a 0,3	ICT (2003)
CaCl ₂	-5 a 140	0,02 a 0,4	Perry <i>et al.</i> (1997)
CaCl ₂	20	0,05 a 0,4	Weast (1974)
Etanol	10 a 40	0 a 1	ICT (2003)
Etanol	-45 a 40	0,025 a 0,95	Khan (2004)
Etanol	-50 a 20	0 a 0,93	Lugo <i>et al.</i> (2002)
Etanol	10 a 40	0 a 1	Perry <i>et al.</i> (1997)

Tabla 2.8. Fuentes bibliográficas para los datos de temperatura de congelación.

Soluto	Rango de w [kg kg ⁻¹]	Referencia
NaCl	0 a 0,04	ICT (2003)
NaCl	0 a 0,07	Scatchard y Prentiss (1933)
NaCl	0,01 a 0,23	Weast (1974)
KCl	0,002 a 0,196	ICT (2003)
KCl	0 a 0,08	Scatchard y Prentiss (1933)
KCl	0,005 a 0,13	Weast (1974)
CaCl ₂	0 a 0,324	ICT (2003)
CaCl ₂	0,001 a 0,307	SPT (2003)
CaCl ₂	0,005 a 0,32	Weast (1974)
Etanol	0 a 0,454	ICT (2003)
Etanol	0,005 a 0,68	Weast (1974)

2.5. Resultados y discusión

2.5.1. Capacidad calorífica

En la Figura 2.1 se puede observar la exactitud con la que el modelo predice el comportamiento de los datos experimentales del calor específico para las cuatro soluciones estudiadas en el rango de temperaturas y concentraciones de interés. En el caso de los electrolitos, a medida que disminuye la temperatura y aumenta la concentración, la exactitud en la predicción disminuye. Este comportamiento podría deberse a que los parámetros q , r , u_{ji}^o y u_{ji}^t fueron ajustados originalmente en un rango de temperaturas por encima de 0°C. En el caso del etanol, el modelo presenta

un ajuste muy bueno solamente para valores altos de concentración de soluto. Este tipo de sistemas pueden presentar interacciones asociativas (Ferreira *et al.*, 2005; Pessôa Filho *et al.*, 2005) las cuales no han sido consideradas en el modelo UNIQUAC extendido. Se han propuesto otras dependencias de u_{ji} con la temperatura

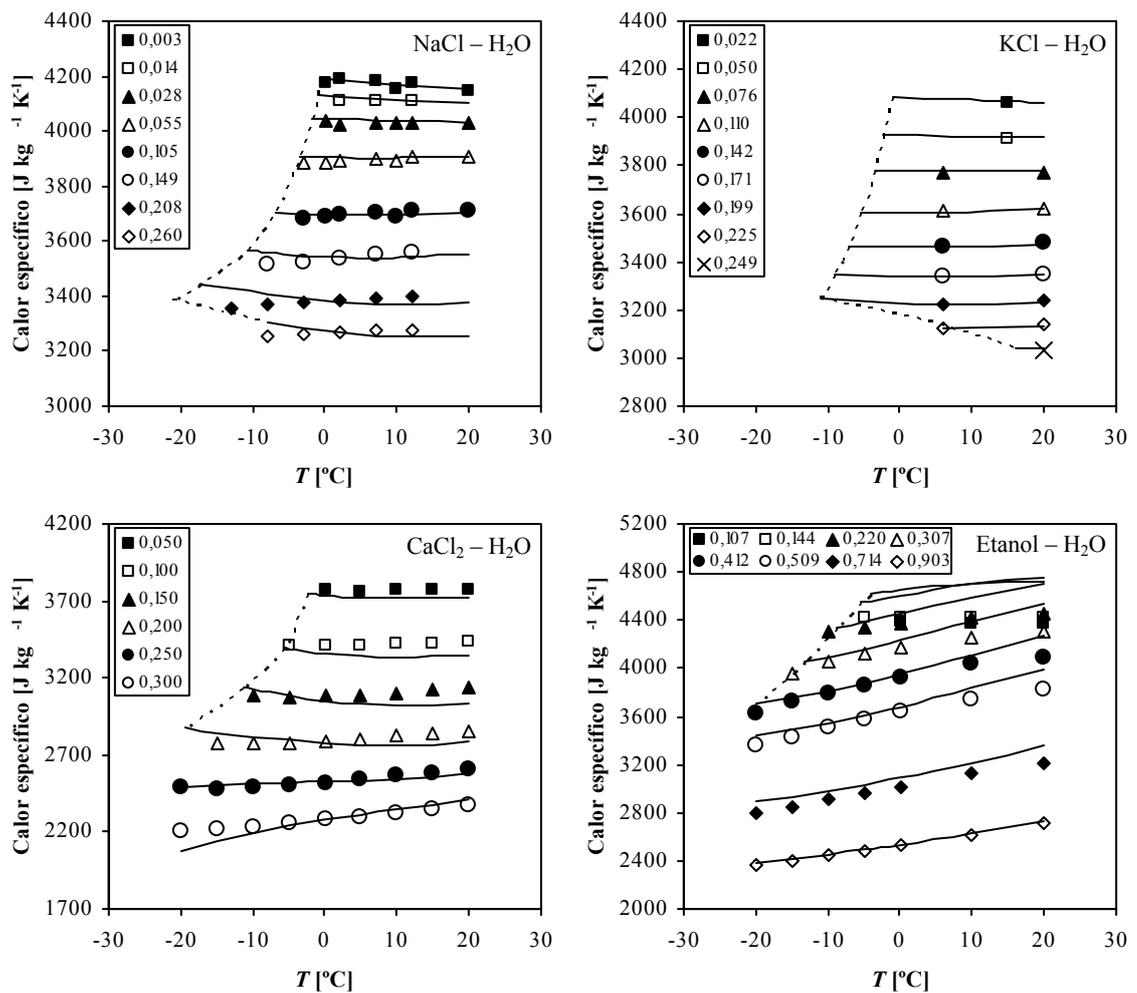


Figura 2.1. Calor específico de las soluciones en función de la temperatura considerando diferentes fracciones máscas del soluto. Los símbolos corresponden a datos experimentales y las líneas a las predicciones del modelo. Las líneas de trazos corresponden al equilibrio de fases. Fuentes: NaCl-agua: Archer y Carter (2000), KCl-agua: ICT (2003), CaCl₂-agua: Conde (2004), Etanol-agua: Khan (2004).

que permiten mejorar la predicción a bajas concentraciones de etanol (Demirel *et al.*, 1992; Demirel y Paksoy, 1992, 1997).

2.5.2. Densidad

Los valores de q^p y r^p obtenidos por ajuste de los datos experimentales se muestran en la Tabla 2.9. En la Figura 2.2 se observa que el modelo predice la densidad de las soluciones estudiadas satisfactoriamente. El modelo predice los valores de densidad en forma similar que en el caso del calor específico. Sin embargo, para el caso de la solución acuosa de etanol, la predicción fue muy buena para todo el rango de composición.

Tabla 2.9. Parámetros q^p y r^p ajustados usando datos de la bibliografía.

Especie	Parámetro ($\times 10^{12}$) [Pa^{-1}]	
	q^p	r^p
Agua	-386,27	-153,51
Na ⁺	-1443,19	1141,13
Ca ⁺⁺	118,45	524,91
K ⁺	-1463,36	-238,44
Cl ⁻	1,932	145,06
Etanol	-1124,56	-1502,39

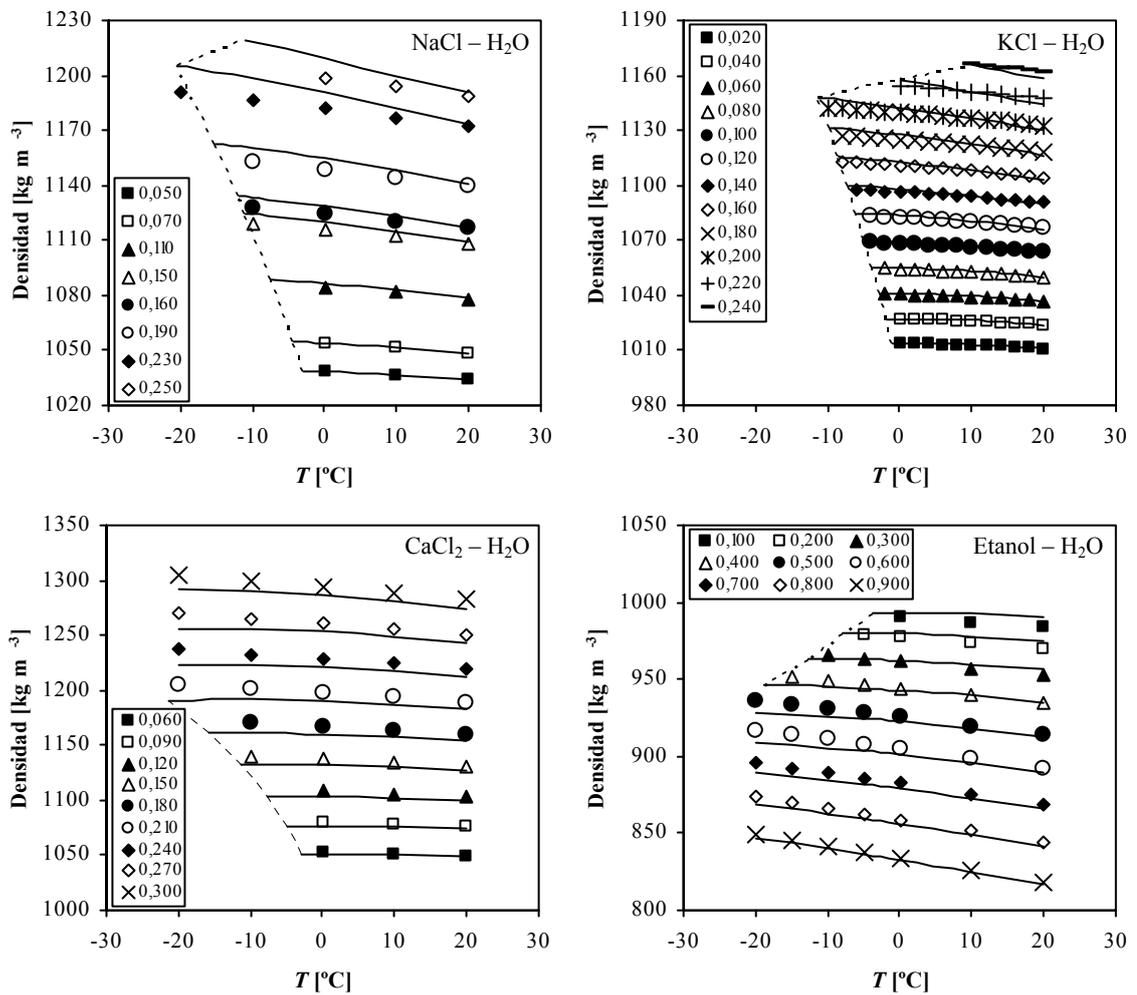


Figura 2.2. Densidad de las soluciones en función de la temperatura considerando diferentes fracciones másicas de soluto. Los símbolos corresponden a datos experimentales y las líneas a las predicciones del modelo. Las líneas de trazos corresponden al equilibrio de fases. Fuentes: NaCl-agua: [ICT \(2003\)](#), KCl-agua: [Pronk \(2006\)](#), CaCl₂-agua: [ICT \(2003\)](#), Etanol-agua: [Khan \(2004\)](#).

2.5.3. Temperatura de congelación

En la Figura 2.3 se observa los valores de temperatura de congelación experimental y calculada para las soluciones estudiadas. Para el caso de las soluciones electrolíticas, la predicción es muy buena en todo el rango de concentraciones. Para la solución acuosa de CaCl_2 , el modelo predice los puntos de congelación con una menor precisión cuando el valor de concentración se acerca al punto eutéctico. En el caso de la solución acuosa de etanol, el modelo no predice ni los valores ni la forma de la curva por encima de $w = 0,1$. Esto podría deberse a que este modelo no estima bien los coeficientes de actividad para compuestos capaces de asociarse como los alcoholes ([Skjold-Jørgensen et al., 1982](#)).

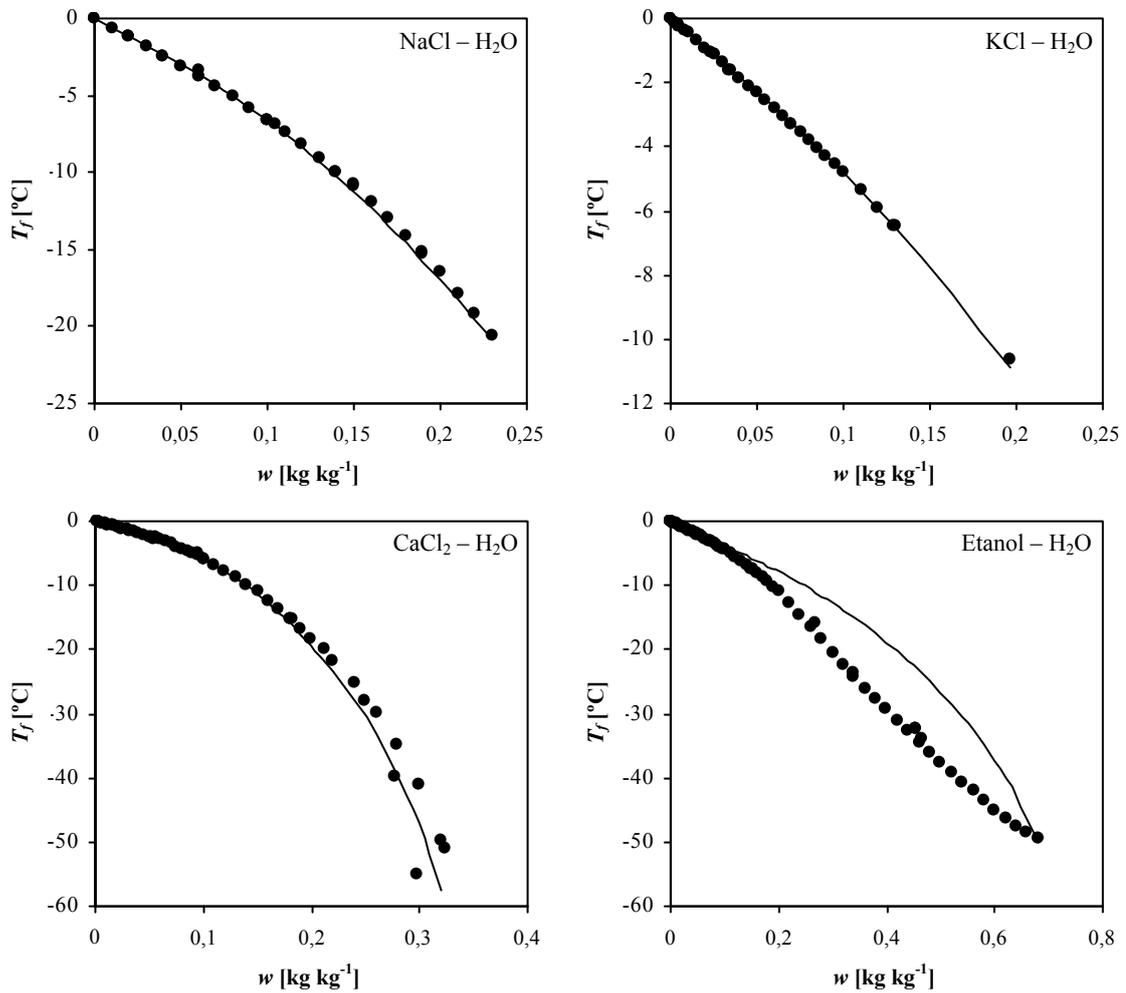


Figura 2.3. Temperatura de congelación de las soluciones estudiadas en función de la fracción másica del soluto. Los símbolos corresponden a datos experimentales y las líneas a las predicciones del modelo. Fuentes: NaCl-agua: [Weast \(1974\)](#), [Scatchard y Prentiss \(1933\)](#), KCl-agua: [Weast \(1974\)](#) y [ICT \(2003\)](#), CaCl₂-agua: [ICT \(2003\)](#) y [SPT \(2003\)](#), Etanol-agua: [Weast \(1974\)](#) y [ICT \(2003\)](#).

2.5.4. Error promedio porcentual

El error promedio porcentual (*EPP*) es definido como:

$$EPP = \frac{100}{N} \sum_{\text{datos}} \left| \frac{y^{\text{exp}} - y^{\text{calc}}}{y^{\text{exp}}} \right| \quad (2.58)$$

En la Figura 2.4, se muestran los *EPP* para las distintas propiedades estudiadas teniendo en cuenta todos los datos experimentales de las fuentes bibliográficas consultadas. Los *EPP* no superan el 4% para la capacidad calorífica, el 5% para la densidad y el 2% para la temperatura de congelación. Para el caso del calor específico y la densidad, puede observarse que a medida que la temperatura disminuye, por debajo de 0°C, el *EPP* aumenta. Además, en general el *EPP* fue mayor para las soluciones acuosas de CaCl₂ y etanol.

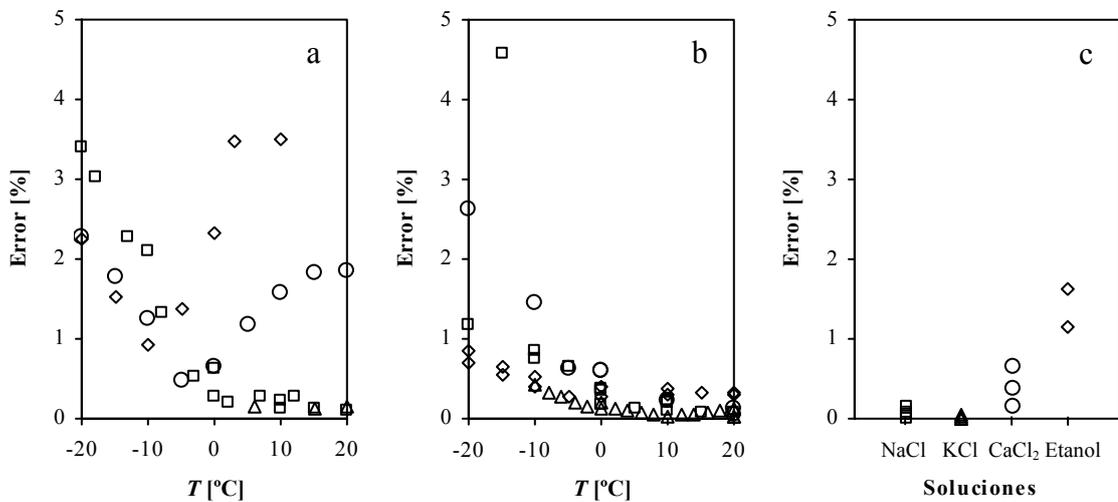


Figura 2.4. Errores promedio porcentuales para las soluciones estudiadas considerando las referencias consultadas. a) Capacidad calorífica, b) densidad y c) temperatura de congelación. (□) NaCl-agua, (Δ) KCl-agua, (○) CaCl₂-agua y (◇) Etanol-agua.

2.6. Conclusiones

En este estudio se presentó un modelo termodinámico de energía libre de Gibbs de exceso para soluciones líquidas refrigerantes utilizadas en refrigeración y/o congelación de alimentos, para predecir la capacidad calorífica, la densidad y la temperatura de congelación. Se estimaron nuevos parámetros para que el modelo pueda predecir propiedades volumétricas de las soluciones. En general, los errores encontrados fueron aceptables, siendo más altos a medida que la temperatura descendió por debajo de 0°C. Este aumento podría deberse a que algunos de los parámetros utilizados fueron obtenidos para un rango de temperaturas por encima de 0°C y por lo tanto, podrían esperarse altos errores de interpolación para los rangos de temperatura de los refrigerantes líquidos.

2.7. Nomenclatura

A	Parámetro de Debye-Hückel definido en la Ec. (2.13) [$\text{kg}^{1/2} \text{ kmol}^{-1/2}$]
a_w	Actividad del agua [-]
b	Constante (47,4342) [$\text{kg}^{1/2} \text{ kmol}^{-1/2}$]
C_p	Capacidad calorífica molar [$\text{J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]
\bar{C}_p	Capacidad calorífica molar parcial [$\text{J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]
F	Constante de Faraday ($9,65 \times 10^7$) [C kmol^{-1}]
FO	Función objetivo definida en la Ec. (2.53) [-]
G	Energía libre molar de Gibbs [J kmol^{-1}]
I	Fuerza iónica [kmol kg^{-1}]
M	Peso molecular [kg kmol^{-1}]

Capítulo 2 - Propiedades termodinámicas de soluciones refrigerantes líquidas

m	Molalidad [kmol kg^{-1}]
n	Número total de moles
N_A	Número de Avogadro ($6,023 \times 10^{26}$) [molec. kmol^{-1}]
p	Presión [Pa]
q	Parámetro de superficie de UNIQUAC [-]
R	Constante universal de los gases (8314,47) [$\text{J kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$]
r	Parámetro de volumen de UNIQUAC [-]
T	Temperatura [K]
u	Parámetro de interacción binaria de UNIQUAC [K]
u^o	Parámetro de la Ec. (2.10) [K]
u^t	Parámetro de la Ec. (2.10) [-]
V	Volumen molar [$\text{m}^3 \text{kmol}^{-1}$]
\bar{V}	Volumen molar parcial [$\text{m}^3 \text{kmol}^{-1}$]
w	Fracción másica [kg kg^{-1}]
x	Fracción molar [kmol kmol^{-1}]
z	Número de coordinación (10) [-]
z_i	Carga del ión i (número de carga) [-]

Símbolos griegos

β	Coefficiente de expansión del solvente [Pa^{-1}]
γ	Coefficiente de actividad [-]
$\Delta \bar{G}_{fus}$	Energía libre molar de fusión del agua [J kmol^{-1}]
$\Delta \bar{H}_{fus}$	Entalpía molar de fusión del agua [J kmol^{-1}]

Capítulo 2 - Propiedades termodinámicas de soluciones refrigerantes líquidas

$\delta_{1,i} - \delta_{10,i}$	Parámetros de las Ecs. (2.52), (2.54), (2.55) y (A.3.2)
ϵ_0	Permitividad en el vacío ($8,8541 \times 10^{-12}$) [$C^2 J^{-1} m^{-1}$]
ϵ_r	Permitividad relativa [-]
θ	Fracción de área definida en la Ec. (2.6) [-]
μ	Potencial químico (energía libre molar parcial) [$J kmol^{-1}$]
ρ	Densidad [$kg m^{-3}$]
τ	Parámetro de UNIQUAC [-]
ϕ	Fracción volumétrica definida en la Ec. (2.7) [-]

Superíndices

∞	A dilución infinita ($x_s \rightarrow 1$)
calc	Calculado
exp	Experimental
Líqu	Estado líquido
<i>o</i>	Especie pura
p	Derivado una vez con respecto a la presión
SDI	Solución diluida ideal
Sól	Estado sólido
SP	Solución perfecta
T	Derivado una vez con respecto a la temperatura
TT	Derivado dos veces con respecto a la temperatura

Subíndices

C	Interacción combinatorial
D-H	Interacción de Debye-Hückel
E	Exceso
ER	Estado de referencia
i, j, k	Especies i, j, k
R	Interacción residual
s	Solvente
w	Agua

2.8. Bibliografía

- Abrams, D. S., Prausnitz, J. M. 1975. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal* 21(1), 116–128.
- Archer, D. G., Carter, R. W. 2000. Thermodynamic properties of the NaCl + H₂O system. 4. Heat capacities of H₂O and NaCl (aq) in cold-stable and supercooled states. *Journal of Physical Chemistry B* 104(35), 8563–8584.
- Banerjee, T., Singh, M. K., Sahoo, R. K., Khanna, A. 2005. Volume, surface and UNIQUAC interaction parameters for imidazolium based ionic liquids via polarizable continuum model. *Fluid Phase Equilibria* 234(1-2), 64–76.
- Chen, C. T. A. 1982. Specific heat capacities of aqueous sodium chloride solutions at high pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data* 27(3), 356–358.

- Christensen, S. G., Thomsen, K. 2003. Modeling of vapor-liquid-solid equilibria in acidic aqueous solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42(18), 4260–4268.
- Conde, M. R. 2004. Properties of aqueous solutions of lithium and calcium chlorides: formulations for use in air conditioning equipment design. *International Journal of Thermal Sciences* 43(4), 367–382.
- Demirel, Y., Gecegörmez, H., Paksoy, H. Ö. 1992. Correlation of heats of mixing data by the NRTL and UNIQUAC models. Part 1. Estimation of the model parameters. *Thermochimica Acta* 194, 329–341.
- Demirel, Y., Paksoy, H. Ö. 1992. Calculation of excess heat capacities for liquid mixtures. *Thermochimica Acta* 198(2), 329–344.
- Demirel, Y., Paksoy, H. Ö. 1997. Calculations of thermodynamics derivative properties from the NRTL and UNIQUAC models. *Thermochimica Acta* 303(2), 129–136.
- Dougherty, R. C., Howard, L. N. 1998. Equilibrium structural model of liquid water: evidence from heat capacity, spectra, density, and other properties. *Journal of Chemical Physics* 109(17), 7379–7393.
- Fennema, O. R., Powrie W. D., Marth, E. H. 1973. *Low-temperature preservation of foods and living matter*. Marcel Dekker Inc. New York, NY.
- Ferreira, O., Macedo, E. A., Bottini, S. B. 2005. Extension of the A-UNIFAC model to mixture of cross- and self-associating compounds. *Fluid Phase Equilibria* 227(2), 165–176.

- Fikiin, K. A. 2003. Novelties of food freezing research in Europe and beyond. Institut National de la Recherche Agronomique. Proyect No. QLK1-CT-2000-00040.
- Fikiin, K., Tsvetkov, O., Laptev, Y., Fikiin, A., Kolodyaznaya, V. 2003. Thermophysical and engineering issues of the immersion freezing of fruits in ice slurries based on sugar-ethanol aqueous solution. *Ecolibrium*, 10–15.
- Flory, P. J. 1941. Thermodynamics of high polymer solutions. *Journal of Chemical Physics* 9, 660–661.
- García, A. V., Thomsen, K. J., Stenby, E. H. 2005. Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the extended UNIQUAC model. *Geothermics* 34, 61–97.
- Hess, C. B., Gramkee, B. E. 1940. The specific heats of some aqueous sodium and potassium chloride solutions at several temperatures. *Journal of Physical Chemistry* 44(4), 483–494.
- Huggins, M. L. 1941. Solutions of long chain compounds. *Journal of Chemical Physics* 9, 440.
- Humffray, A. A. 1989. Extension of Chen's (1982) theory to correlate densities of aqueous electrolytes. *AIChE Journal* 35(2), 293–299.
- ICT. 2003. International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology (1st Ed.). Knovel. Norwich, NY.
- Iliuta, M. C., Thomsen, K., Rasmussen, P. 2000. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems

- containing non-electrolytes. Part A. Methanol-water-salt systems. *Chemical Engineering Science* 55, 2673–2686.
- Kabadi, V. N. 1999. High temperature high pressure thermodynamic measurements for coal model compounds. Semi-Annual Technical Report N°: DE-FG22-95PC95214-04. Chemical Engineering Department. North Carolina A&T State University, NC.
- Khan, M. H. 2004. Modeling, simulation and optimization of ground source heat pump systems. M.Sc. Thesis. Oklahoma State University. USA.
- Kondjoyan, A. 2006. A review on surface heat and mass transfer coefficients during air chilling and storage of food products. *International Journal of Refrigeration* 29, 863–875.
- Lagarias, J. C., Reeds, J. A., Wright, M. H., Wright, P. E. 1998. Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions. *SIAM Journal of Optimization* 9(1), 112–147.
- Lucas, T., Chourot, J. -M., Bohuon, Ph., Flick, D. 2001. Freezing of a porous medium in contact with a concentrated aqueous freezant: numerical modeling of coupled heat and mass transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44, 2093–2106.
- Lugo, R., Fournaison, L., Chourot, J. -M., Guilpart, J. 2002. An excess function method to model the thermophysical properties of one-phase secondary refrigerants. *International Journal of Refrigeration* 25, 916–923.

- Marion, G. M., Kargel, J. S., Catling, D. C., Jakubowski, S. D. 2005. Effects of pressure on aqueous chemical equilibria at subzero temperatures with applications to Europa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(2), 259–274.
- Millero, F. J. 1971. The molal volumes of electrolytes. *Chemical Reviews* 71(2), 147–176.
- Mironenko, M. V., Grant, S. A., Marion, G. M. 1997. Calculation of densities of aqueous electrolyte solutions at subzero temperatures. *Journal of Solution Chemistry* 26(5), 443–440.
- Mironenko, M. V., Boitnott, G. E., Grant, S. A., Sletten, R. S. 2001. Experimental determination of the volumetric properties of NaCl solutions to 253 K. *Journal of Physical Chemistry B* 105(41), 9909–9912.
- Nicolaisen, H., Rasmussen, P., Sørensen, J. M. 1993. Correlation and prediction of mineral solubilities in the reciprocal salt system $(\text{Na}^+, \text{K}^+)(\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-})\text{-H}_2\text{O}$ at 0–100°C. *Chemical Engineering Science* 48(18), 3149–3158.
- Perry, R. H., Green, D. W., Maloney, J. O. 1997. *Perry's chemical engineers' handbook* (7th Ed.). McGraw-Hill. New York, NY.
- Pessôa Filho, P. A., Mohamed, R. S., Maurer, G. 2005. A modified UNIQUAC equation for mixtures containing self-associating compounds. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 22(3), 471–487.
- Pitzer, K. S. 1973. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *Journal of Physical Chemistry* 77(2), 268–277.
- Pitzer, K. S. 1980. Electrolytes. From dilute solutions to fused salts. *Journal of the American Chemical Society* 102, 2902–2906.

- Pronk, P. 2006. Fluidized bed heat exchangers to prevent fouling in ice slurry systems and industrial crystallizers. Manuscript of the Ph.D. Thesis. Delft University of Technology. The Netherlands.
- Rahman, S. 1995. Food properties handbook. CRC Press. Boca Raton, FL.
- Randall, M., Rossini, F. D. 1929. Heat capacities in aqueous salt solutions. *Journal of American Chemical Society* 51(2), 323–345.
- Renon, H., Prausnitz, J. M. 1968. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal* 14(1), 135–144.
- Ruterjans, H., Shreiner, F., Sage, U., Ackerman, T. 1969. Apparent molal heat capacities of aqueous solutions of alkali halides and alkilammonium salts. *Journal of Physical Chemistry* 73(4), 986–994.
- Sander, B., Fredenslund, A., Rasmussen, P. 1986. Calculation of vapor-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. *Chemical Engineering Science* 41(5), 1171–1183.
- Sardroodi, J. J., Zafarani-Moattar, M. T. 2004. Extension of some local composition models for correlation of the apparent molal volume of aqueous electrolyte at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria* 226, 91–96.
- Scatchard, G., Prentiss, S. S. 1933. The freezing points of aqueous solutions. IV. Potassium, sodium and lithium chlorides and bromides. *Journal of American Chemical Society* 55(11), 4355–4362.
- Skjold-Jørgensen, S., Rasmussen, P., Fredenslund, A. 1982. On the concentration dependence of the UNIQUAC/UNIFAC models. *Chemical Engineering Science* 37(1), 99–111.

- SPT. 2003. Smithsonian physical tables (9th Ed.). Knovel. Norwich, NY.
- Tester, J. W., Modell, M. 1997. Thermodynamics and its applications (3rd Ed.). Prentice Hall. Upper Saddle River, NJ.
- Thomsen, K. 1997. Aqueous electrolytes: model parameters and process simulation. Ph.D. Thesis. Technical University of Denmark. Denmark.
- Thomsen, K., Iluta, M. C., Rasmussen, P. 2004. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor-liquid-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part B. alcohol (ethanol, propanols, butanols)-water-salt systems. Chemical Engineering Science 59, 3631–3647.
- Thomsen, K., Rasmussen, P., Gani, R. 1996. Correlation and prediction of thermal properties and phase behavior for class of aqueous electrolyte systems. Chemical Engineering Science 51(14), 3675–3683.
- Walas, S. M. 1985. Phase equilibria in chemical engineering. Butterworth. Boston, MA.
- Wang, P., Anderko, A., Young, R. D. 2002. A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte systems. Fluid Phase Equilibria 203, 141–176.
- Weast, R. C. 1974. Handbook of chemistry and physics (60th Ed.). CRC Press. Boca Raton, FL.
- White, C. M. 1940. The specific heats of some aqueous sodium and potassium chloride solutions at several temperatures. Journal of Physical Chemistry 44(4), 494–512.
- Wilson, G. M. 1964. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. Journal of American Chemical Society 86, 127–130.

- Wiśniewska-Gocłowska, B., Malanowski, S. K. 2001. A new modification of the UNIQUAC equation including temperature dependent parameters. *Fluid Phase Equilibria* 180, 103–113.
- Zafarani-Moattar, M. T., Sardroodi, J. J. 2003. Extension of self-consistent local-composition models for correlation of densities of aqueous electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilibria* 209, 1–11.
- Zorrilla, S. E., Rubiolo, A. C. 2005a. Mathematical modeling for immersion chilling and freezing of foods. Part I: model development. *Journal of Food Engineering* 66(3), 329–338.
- Zorrilla, S. E., Rubiolo, A. C. 2005b. Mathematical modeling for immersion chilling and freezing of foods. Part II: model solution. *Journal of Food Engineering* 66(3), 339–351.

Capítulo 3

Diseño y construcción de un equipo de hidrofuidización

Capítulo 3

Diseño y construcción de un equipo de hidrofluidización

3.1. Resumen

El objetivo del presente capítulo fue diseñar y construir un prototipo experimental para la refrigeración y/o congelación de alimentos por hidrofluidización. Para el diseño del sistema se tuvieron en cuenta algunos parámetros extraídos de la bibliografía. El sistema posee una unidad de refrigeración que controla la temperatura de un refrigerante secundario en un recipiente de 72 L. Este refrigerante es bombeado hasta un tanque dividido en dos partes por una placa con orificios: una cámara inferior de 8,3 L, la cual homogeneiza el flujo antes de pasar por los orificios y un tanque de experimentación de 4,9 L, en el cual se llevan a cabo las experiencias. El refrigerante luego pasa por rebalse a una camisa de 20 L para retornar por gravedad al baño termostático. El caudal del sistema se controla mediante 2 caudalímetros tipo rotámetros, los cuales abarcan los rangos de 0,3 a 3,5 L min⁻¹ y de 10 a 100 L min⁻¹. Mediante la unidad de refrigeración se consiguen temperaturas de -20°C utilizando el refrigerante secundario adecuado. Además se disponen de diversas configuraciones de placas con orificios para la generación de jets, y de un sistema de posicionamiento de las muestras que permite regular y fijar la posición de la muestra dentro del tanque de experimentación. Tanto el tanque de experimentación como la cámara de homogeneización pueden ser cambiados por

otros de tamaño y geometría diferentes. Para el estudio de la transferencia de energía en el sistema HF se utilizaron esferas de cobre de diferentes diámetros (D) con una termocupla en el centro geométrico. Las mismas se posicionaron en forma estática y colineal a un único jet circular de 3 mm de diámetro (d). En la correlación de predicción del número de Nusselt se tuvieron en cuenta los siguientes números adimensionales: Re , Pr , distancia orificio-esfera (H/d), curvatura de la superficie de la esfera (d/D). Las condiciones estudiadas fueron: $15000 \leq Re \leq 115000$; $9,2 \leq Pr \leq 11,5$; $1,666 \leq H/d \leq 16,666$; $0,15 \leq d/D \leq 0,30$. El equipo construido puede adaptarse con facilidad y rapidez para realizar estudios experimentales de refrigeración y/o congelación de alimentos por hidrofuidización, ya que permite manejar variables tales como: caudal, temperatura, distribución de jets y distancia jet/muestra. El Nu presentó valores en un rango de 70-400. Se encontró que el Nu aumentó con un aumento en el Re y el Pr , tuvo un máximo en $3 < H/d < 10$ y disminuyó con un aumento de d/D .

3.2. Introducción

Los estudios relacionados con el diseño de sistemas de congelación por HF son escasos debido a que la misma puede considerarse como una tecnología emergente. Por este motivo, se han publicado pocos trabajos científicos que describan equipos de HF: uno de estos trabajos utiliza un equipo de tipo discontinuo a escala laboratorio (Scheerlinck *et al.*, 2002; Verboven *et al.*, 2003) y otro utiliza un equipo que opera en forma continua a escala piloto (Fikiin, 1985, 1992, 2003; Fikiin y Fikiin, 1998). En este tipo de sistemas es importante conocer cómo las transferencias de energía y materia afectan al flujo de fluido sobre la muestra de alimento. Por lo tanto, es necesario conocer cómo las variables operativas afectan al coeficiente de transferencia de energía superficial del alimento. Fikiin (1992) estudió un sistema de hidrofluidización tipo continuo bajo el nombre de “water fluidisation” y propuso una correlación del número de Nusselt promedio usando muestras de pescado. La correlación considerada $Nu = f(Re, Pr, \Phi)$, donde Φ es el coeficiente de forma del pescado. Por otro lado, Verboven *et al.* (2003) presentaron una correlación para el número de Nusselt promedio para un sistema de hidrofluidización, usando esferas estáticas de aluminio. La misma considerada que $Nu = f(Re, Pr, k)$, donde k es la energía cinética turbulenta. Si bien estas correlaciones tuvieron un buen ajuste a los datos experimentales, es necesario estudiar más en detalle cómo las transferencias de energía y materia son afectadas por las variables operativas de este tipo de sistemas para poder diseñar, construir, modelar y optimizar el proceso en forma eficiente.

Teniendo en cuenta que es difícil llevar a cabo mediciones experimentales en un sistema que utilice fluidización (Scheerlinck *et al.*, 2002), es necesario estudiar primero el efecto de los parámetros del sistema sobre muestras estáticas de alimento (Verboven *et al.*, 2003) para luego estudiar sistemas de hidrofuidización en donde el alimento adquiera un estado de fluidización. Los objetivos del presente estudio fueron diseñar, construir un sistema de hidrofuidización a escala laboratorio y estudiar la transferencia de energía entre una esfera de cobre estática y los jets generados en el sistema resultante.

3.3. Materiales y métodos

3.3.1. Consideraciones de diseño para la construcción del sistema HF

El sistema de hidrofuidización a diseñar debía ser versátil desde el punto de vista operativo. Por lo tanto, los cambios de escala, los cambios en la geometría del recipiente en el cual se coloca la muestra y los cambios en la geometría y distribución de los orificios que generan los jets, debían realizarse con facilidad. Además, el sistema debía ser fácil de transportar, ocupar poco espacio físico en el laboratorio y ser modular. Se optó por un sistema tipo batch, debido a la sencillez de operación que presenta este tipo de configuración. Debido a que el recipiente de experimentación estaría abierto a la atmósfera, fue necesario tener en cuenta que el refrigerante pudiera retornar por gravedad a la cisterna contenedora del mismo. Además, los materiales a utilizar debían ser químicamente resistentes a la naturaleza de los posibles refrigerantes que se utilizarían.

Como esta tecnología se encuentra en etapa de experimentación, los parámetros de diseño encontrados en bibliografía fueron escasos. Algunos de los parámetros tenidos en cuenta para el diseño del sistema de hidrofuidización se resumen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Parámetros de diseño considerados para la construcción del sistema de hidrofuidización.

Parámetro	Valor	Referencia
Vol. cámara inferior/Vol. tanque experimentación	1,7	Verboven <i>et al.</i> (2003)
Altura tanque de experimentación	100 mm	Verboven <i>et al.</i> (2003)
Temperatura de trabajo	-20 a 20°C	Fikiin (1992), Verboven <i>et al.</i> (2003)
Velocidad en el orificio del jet	$\geq 0,5 \text{ m s}^{-1}$	Fikiin (1992), Verboven <i>et al.</i> (2003)
Vol. refrigerante/Vol. alimento	>70	Lucas <i>et al.</i> (1995, 1998 y 1999), Lucas y Raoult-Wack (1996)

3.3.2. Estudios de transferencia de energía utilizando el sistema HF

3.3.2.1. Determinación del coeficiente de transferencia de energía superficial promedio

Debido a que los valores esperados de h_c hacen que $Bi > 0,1$ no se pudo utilizar el método de la capacitancia promedio (Incropera y DeWitt, 1990) para determinar los valores del coeficiente de transferencia de energía superficial de la esfera.

Para la determinación del coeficiente de transferencia de energía superficial se utilizó la solución analítica de la ecuación de transferencia de energía en una dimensión en estado transiente para una esfera de radio R inmersa en un fluido (Carslaw y Jaeger, 1959):

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad 0 < r < R, t > 0 \quad (3.1)$$

con las condiciones de contorno e inicial:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad r = 0, t > 0 \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{h_c}{k_s} (T - T_b) = 0 \quad r = R, t > 0 \quad (3.3)$$

$$T = T_0 \quad 0 \leq r \leq R, t = 0 \quad (3.4)$$

La solución analítica de las Ecs. (3.1) a (3.4) es (Carslaw y Jaeger, 1959; Erdoğdu, 2005):

$$\frac{T - T_b}{T_0 - T_b} = \sum_{n=1}^{\infty} 2 \frac{(\text{sen } \beta_n - \beta_n \cos \beta_n) \text{sen}(\beta_n r/R)}{(\beta_n - \text{sen } \beta_n \cos \beta_n) (\beta_n r/R)} \exp(-\beta_n^2 \text{Fo}) \quad 0 \leq r \leq R, t \geq 0 \quad (3.5)$$

donde

$$\tan \beta_n = -\frac{1}{\text{Bi}-1} \beta_n \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (3.6)$$

Teniendo en cuenta que el $\text{Fo} > 0,2$ para todos los puntos experimentales, se usó solamente el primer término de la Ec. (3.5) (Incropera y DeWitt, 1990). Finalmente, la Ec. (3.5) puede reescribirse como:

$$\ln\left(\frac{T_c - T_b}{T_0 - T_b}\right) = f(\beta_1) - \beta_1^2 \frac{\alpha}{R^2} t \quad (3.7)$$

Utilizando los valores experimentales de T_c y t y la Ec. (3.7), se calcularon los valores de β_1 . Finalmente los valores de Bi y de h_c promedio se obtuvieron de la Ec. (3.6).

3.3.2.2. Correlación del número de Nusselt

En la bibliografía, para sistemas en donde existen jets de aire o líquido incidiendo sobre una superficie, se proponen dependencias del Nu promedio con números adimensionales tales como: Re, Pr y números dependientes de la geometría y configuración (Martin, 1977; Jambunathan *et al.*, 1992; Lee *et al.*, 1997, 1999, 2007; Pekdemir y Davies, 1998; Pekdemir *et al.*, 1998; Li y Garimella, 2001; Chan *et al.*, 2002; Sarkar y Singh, 2003; Olsson *et al.*, 2004; Zahran *et al.*, 2006; Robinson y Schnitzler, 2007). En la Tabla 3.2 se presentan algunas de estas correlaciones para sistemas en donde existen jets incidiendo sobre superficies.

Tabla 3.2. Correlaciones de Nu encontradas en la bibliografía para jets incidiendo sobre una superficie.

Fuente	Correlación	Comentarios
Jambunathan <i>et al.</i> (1992)	$\text{Nu} = \text{Re}^{a_1} \frac{a_2}{1 - \left(\frac{x}{d}\right)^{a_3}}$ $a_1 = f\left(\frac{x}{d}, \frac{H}{d}\right)$	Único jet circular Fluido: aire Superficie plana
Martin (1977)	$\text{Nu} = \text{Pr}^{a_1} \frac{d}{x} \left[\frac{1 - a_2 \left(\frac{d}{x}\right)}{1 + a_3 \left(\frac{H}{d} - a_4\right) \frac{d}{x}} \right] f(\text{Re})$ $f(\text{Re}) = a_5 \text{Re}^{a_6} \left(1 + \frac{\text{Re}^{a_7}}{a_8} \right)^{a_9}$	Único jet circular Fluido: aire Superficie plana
Sarkar y Singh (2003)	$\text{Nu} = a_1 \left[1 + a_2 \left(\frac{x}{d}\right)^{a_3} \right] \text{Re}^{a_4}$	Único jet circular Fluido: aire Superficie plana
Lee <i>et al.</i> (1997)	$\text{Nu} = a_1 \text{Re}^{a_2} \left(\frac{H}{d}\right)^{a_3} \left(\frac{d}{D}\right)^{a_4}$	Único jet circular Fluido: aire Superficie esférica
Robinson y Schnitzler (2007)	$\text{Nu} = a_1 \text{Re}^{a_2} \text{Pr}^{a_3} \left(\frac{S}{d}\right)^{a_4} \left(\frac{H}{d}\right)^{a_5}$	Arreglo de jets circulares Fluido: agua Superficie plana

a_i : Coeficientes de ajuste de las correlaciones

D : Diámetro de la superficie incidida (cilindro o esfera)

d : Diámetro del orificio/boquilla del jet

S : Separación entre jets

x : Posición en la superficie plana incidida perpendicular al eje del jet

H : Posición axial desde el orificio/boquilla del jet hacia la superficie incidida

Debido a que la esfera de cobre estuvo estática, para correlacionar el número de Nu promedio con las variables operativas del sistema, se usó una expresión matemática del tipo (Lee *et al.*, 1997; Robinson y Schnitzler, 2007):

$$\text{Nu} = a_1 \text{Re}^{a_2} \text{Pr}^{a_3} \left(\frac{H}{d}\right)^{a_4} \left(\frac{d}{D}\right)^{a_5} \quad (3.8)$$

La Ec. (3.8) tiene en cuenta la funcionalidad de Nu con Re, H/d y d/D tal como fue propuesta por Lee *et al.* (1997), mientras que la funcionalidad con Pr se usó la propuesta por Robinson y Schnitzler (2007) debido a la naturaleza líquida del refrigerante. Las propiedades termofísicas utilizadas en la Ec. (3.8) fueron evaluadas a la temperatura del fluido sin perturbación (T_b). En la Tabla 3.3 se resumen los rangos de los números adimensionales utilizados.

Tabla 3.3. Rangos de los números adimensionales usados.

Variable	Rango
Re	15000 - 115000
Pr	9,2 – 11,5
H/d	1,66 – 16,66
d/D	0,15 – 0,30

3.3.2.3. Medición de la temperatura central

Para las mediciones de temperatura central se utilizaron esferas de cobre ($k_s = 386 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $C_{p_s} = 384 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $\rho_s = 8860 \text{ kg m}^{-3}$), a las cuales se les hizo un orificio roscado hasta el centro geométrico de las mismas y se les insertó una termocupla T de 30 AWG (OMEGA Engineering Inc., Stamford, USA). Para fijar la termocupla, se utilizó un cemento de alta conductividad térmica Omegabond 101 (OMEGA Engineering Inc., Stamford, USA). Las esferas fueron soportadas mediante tubos huecos de acero inoxidable AISI 304 los cuales condujeron en su interior las termocuplas hacia las esferas. En ningún caso la relación entre el diámetro de los soportes y el diámetro de las esferas excedió el 20%. En la práctica, es poco probable que los soportes hayan causado un cambio sustancial en el patrón de flujo alrededor de las esferas debido a que fueron colocados detrás de las esferas en dirección del flujo y además sus diámetros fueron probablemente mucho menores que las estelas (Isataev y Zhanabaev, 1968; Neve *et al.*, 1981). Los valores de temperatura fueron obtenidos por medio de un sistema de adquisición de datos Data Shuttle DS-16-8-TC (OMEGA Engineering Inc., Stamford, USA), utilizando una velocidad de 4 Hz y registrándolos en una computadora portátil. Las mediciones se realizaron por cuadruplicado.

3.3.2.4. Diseño experimental

Los factores y niveles considerados se resumen en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Resumen de los factores y niveles considerados en los experimentos.

Factor	Niveles
Caudal (Q) [lt s ⁻¹]	1, 2 y 3 ^a
Diámetro de la esfera (D) [mm]	10 y 20
Distancia orificio-esfera (H) [mm]	5, 10, 30 y 50
Temperatura del refrigerante (T) [K]	263,15 (-10°C) y 258,15 (-15°C)

a: Corresponden a v_0 iguales a 2,36, 4,72 y 7,07 m s⁻¹, respectivamente.

El refrigerante utilizado fue una solución acuosa de NaCl 0,231 kg kg⁻¹. Las propiedades termofísicas de la solución refrigerante son resumidas en la Tabla 3.5. Las esferas de cobre fueron sumergidas en un baño con agua a una temperatura de 22 ± 1°C para homogeneizar su temperatura inicial. Se usó una placa con un solo orificio central de 3 mm de diámetro para la generación de un único jet circular de líquido. Se realizaron un total de 193 experimentos para determinar los valores de h_c .

Tabla 3.5. Propiedades termofísicas del refrigerante (Lugo *et al.*, 2002; Capítulo 2).

Propiedad	Temperatura [K]	
	263,15 (-10°C)	258,15 (-15°C)
Calor específico (C_{p_f}) [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	3330,4	3325,9
Densidad (ρ_f) [kg m ⁻³]	1186,4	1188,7
Viscosidad dinámica (μ_f) [kg m ⁻¹ s ⁻¹]	0,001463	0,001796
Conductividad térmica (k_f) [W kg ⁻¹ K ⁻¹]	0,528	0,520

3.3.2.5. Análisis estadístico

Los datos fueron analizados por medio de ANOVA multifactorial utilizando Minitab 13.20 (Minitab Inc., State College, USA). Cuando el efecto de los factores fue significativo ($p < 0,05$), se usó el test de Tukey para la comparación múltiple de medias. Además se efectuó una regresión no lineal en Minitab 13.20 para estimar los coeficientes a_i en la correlación de Nu (Ec. (3.8)).

3.4. Resultados y discusión

3.4.1. Sistema de hidrofuidización

Un diagrama de flujo del sistema completo se muestra en la Figura 3.1.

El sistema de hidrofuidización consiste de dos módulos (Figura 3.2a). Un módulo contiene el sistema de refrigeración y el tanque del refrigerante secundario y

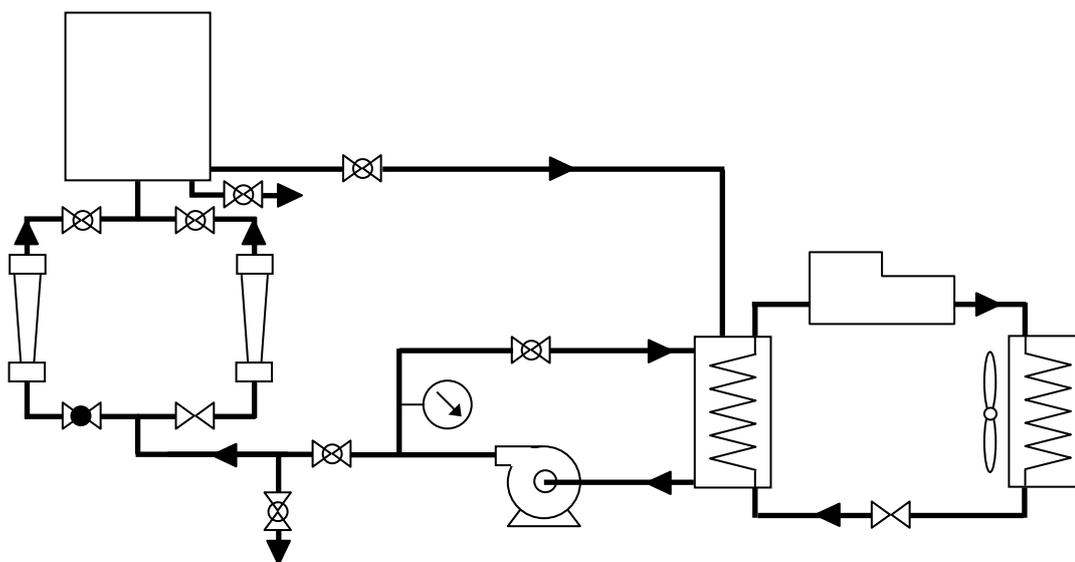


Figura 3.1. Diagrama de flujo del sistema de hidrofuidización.

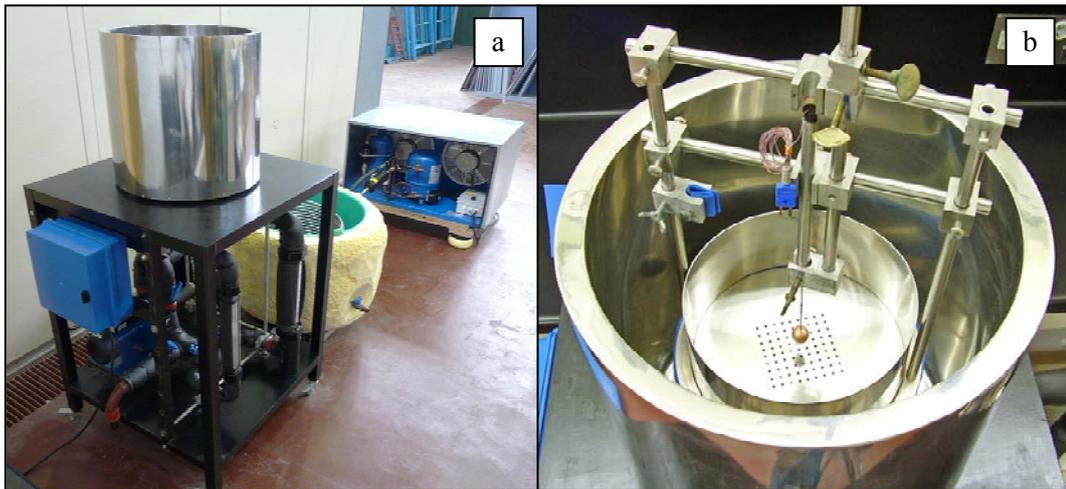


Figura 3.2. Sistema de hidrofuidización. a) Sistema completo, b) recipiente de experimentación con sistema de posicionamiento y probeta.

un segundo módulo consiste en la bomba, las válvulas, los caudalímetros y el recipiente de hidrofuidización.

Las principales características del sistema de hidrofuidización se detallan a continuación.

3.4.1.1. Unidad de refrigeración

La unidad de refrigeración fue un equipo DANFOSS BLUESTAR modelo HCM 036 (Danfoss do Brasil Ind. e Com. Ltda, São Paulo, Brasil), provisto de un controlador de temperatura DANFOSS modelo EKC 101 (Danfoss do Brasil Ind. e Com. Ltda, São Paulo, Brasil) con control de temperatura de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Esta unidad consta de un evaporador tipo serpentín hecho en acero inoxidable AISI 304 de 25 m de longitud que se sumerge en la solución a refrigerar. Esta unidad de refrigeración permite conseguir temperaturas de hasta -15°C removiendo aproximadamente 2000

W a -15°C . La solución refrigerante es enfriada en un tanque aislado y perfectamente agitado de 72 L.

3.4.1.2. Unidad de bombeo

El líquido refrigerante es forzado a través de las cañerías por medio de una electrobomba trifásica marca LOWARA modelo CEA(M) 70/3 (Lowara S.R.L., Vincenza, Italia) de 0,5 HP con el cuerpo, impulsor, difusor y eje construidos en acero inoxidable AISI 316L. La misma es comandada mediante un variador de velocidad por variación de frecuencia marca TELEMECANIQUE modelo ALTIVAR 16 ATV-16 U09M2 (Schneider-Electric, Florida, Argentina). La presión a la salida de la bomba es medida con un manómetro con escala de 0 a 4 kg cm^{-2} .

3.4.1.3. Control y medición de caudales

Los caudales se miden mediante 2 caudalímetros dispuestos en paralelo, tipo rotámetro, de acrílico, marca ODIN (ODIN S.A., Ensenada, Argentina) modelos CMEL-1L y CMEL-5L. Las escalas de medición de estos instrumentos para agua a 20°C y 1 A.T.A. son de 0,3 a $3,5\text{ L min}^{-1}$ y de 10 a 100 L min^{-1} . La regulación de los caudales se efectúa mediante válvulas globo y esclusa de acero inoxidable AISI 316. Las cañerías del sistema son de polipropileno de 1 pulgada de diámetro nominal.

3.4.1.4. Unidad de hidrofuidización

La unidad de hidrofuidización fue construida enteramente en acero inoxidable AISI 304. La unidad consta de 3 partes: 1) una cámara inferior de 8,3 L de

capacidad, en donde se homogeneiza el fluido antes de generar los jets, 2) un tanque de experimentación de 4,9 L de capacidad, el cual se sitúa por encima de la placa con orificios y donde se sumergen las muestras de alimento, y 3) un tanque anular exterior de 20 L de capacidad, el cual recibe el líquido refrigerante para luego retornar por gravedad al tanque del refrigerante. Tanto la cámara inferior, el tanque de experimentación como la placa con orificios, son fácilmente extraíbles debido a que se ajustan con tornillos a través de bridas. Un esquema de la unidad de hidrofuidización se muestra en la Figura 3.3 (Apéndice B, Secciones B.1 a B.4).

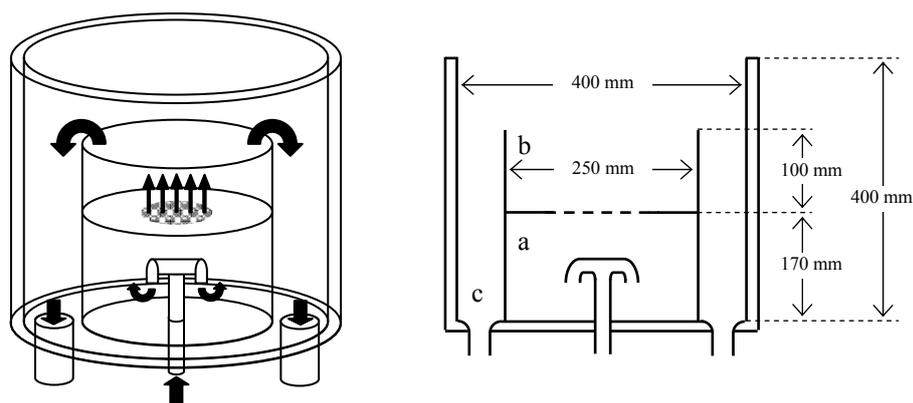


Figura 3.3. Esquema de la unidad de hidrofuidización. a) Cámara inferior, b) tanque de experimentación y c) tanque anular exterior.

3.4.1.5. Posicionamiento de las muestras

Para poder posicionar la muestra en cualquier punto dentro del tanque de experimentación, se dispone de un sistema tipo rack de acero inoxidable AISI 304 el cual se encuentra solidario al recipiente (Figura 3.2b) (Apéndice B, Secciones B.5 a B.6).

3.4.2. Valores experimentales de Nusselt

En la Figura 3.4 se presentan los valores de Nu en función de H/d para todos los valores de Re y d/D . En la misma se observa que el Nu presentó valores en un rango de 70 - 400. Además, se encontró que el Nu aumentó con un aumento del Re y del Pr. Por otro lado, el Nu tuvo, en general, un máximo en $3 < H/d < 10$ y disminuyó con un aumento de d/D .

El coeficiente de transferencia de energía superficial (h_c) estuvo en el rango de 3000 a 10500 W m² K⁻¹. Estos valores fueron mayores que los encontrados en sistemas similares (Fikiin, 1992; Scheerlink *et al.*, 2002; Verboven *et al.*, 2003). Sin embargo, se debe tener en cuenta que las condiciones experimentales usadas en cada caso fueron diferentes. Por otro lado, los valores de h_c obtenidos permitieron verificar el método propuesto en la Sección 3.3.2.1 (Capítulo 3) debido a que los valores de Bi resultaron en un rango de 0,03 a 0,272.

En la bibliografía se encuentra que el número de Nusselt promedio usualmente presenta la relación $Nu \propto Re^m$, donde $m > 0$ (Martin, 1977; Jambunathan *et al.*, 1992; Lee *et al.*, 1997, 1999, 2007; Pekdemir y Davies, 1998; Pekdemir *et al.*, 1998; Li y Garimella, 2001; Chan *et al.*, 2002; Sarkar y Singh, 2003; Olsson *et al.*, 2004; Zahran *et al.*, 2006; Robinson y Schnitzler, 2007) y $Nu \propto Pr^n$, donde $n > 0$ (Martin, 1977; Li y Garimella, 2001; Robinson y Schnitzler, 2007).

La presencia de un máximo para Nu en el rango de $3 < H/d < 10$ se puede encontrar en la bibliografía para sistemas similares (Giralt *et al.*, 1977; Lee *et al.*, 1999; Robinson y Schnitzler, 2007). Algunos autores explican este fenómeno de la

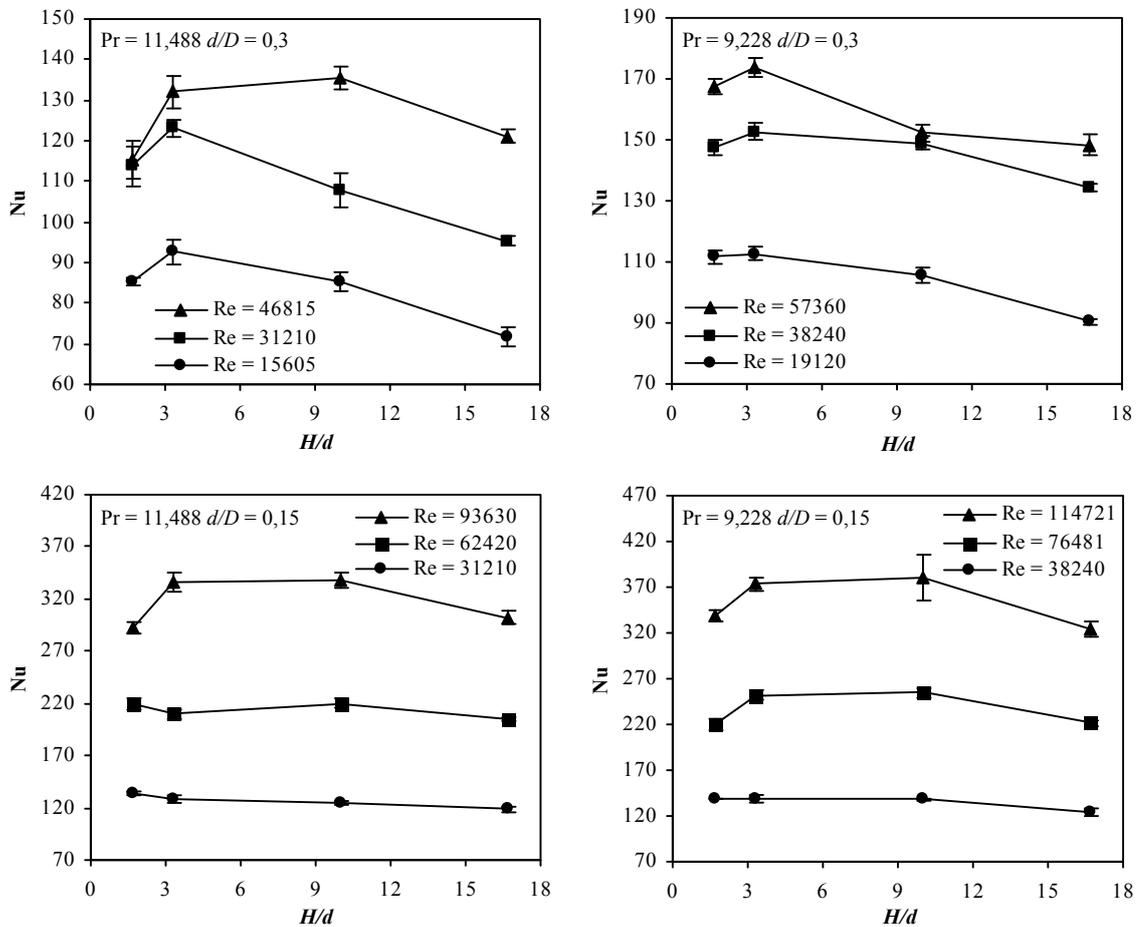


Figura 3.4. Efecto de la distancia adimensional H/d sobre los valores de Nu para diferentes Re, Pr y d/D . Las barras indican el desvío estándar.

siguiente forma: para valores de $H/d < 3$, la esfera se encuentra dentro del núcleo potencial del jet, es decir la velocidad del fluido en la línea central de jet se encuentra dentro del 95-98% de la velocidad en el orificio de salida. Debido a que la intensidad de turbulencia se incrementa a medida que el fluido se mueve alejándose de la salida del jet, el Nu se incrementa. En $3 < H/d < 10$, la esfera está aún posicionada dentro del núcleo potencial del jet pero la turbulencia está totalmente desarrollada

resultando en un valor máximo para el Nu. Para $H/d > 10$, si bien la intensidad de turbulencia es máxima, la velocidad del fluido disminuye apreciablemente debido a que la esfera se encuentra en la región de turbulencia donde las fuerzas de cizalla hacen perder energía al fluido. Esto hace que a medida que el fluido se aleja del orificio, el Nu disminuya (Schuh y Persson, 1964; Giralt *et al.*, 1977; Ashforth-Frost y Jambunathan, 1996; Lee *et al.*, 1997; McDaniel y Webb, 2000).

En la bibliografía se encuentra que el Nu aumenta con un aumento en la curvatura de la superficie (d/D) (Lee *et al.*, 1997) o presenta un máximo (Schuh y Persson, 1964). Schuh y Persson (1964) han informado un máximo en Nu para $L/d = 0,13$ (L : ancho del jet a la salida de la boquilla) para valores de $H/d < 20$ y $35000 < Re < 50000$, mientras que para $L/d > 0,13$ el Nu disminuye con respecto a un aumento en L/d . Pekdemir *et al.* (1998) sugirieron que estos dos comportamientos diferentes podrían ser explicados por el rango de L/d usado en cada caso.

3.4.3. Correlación del número de Nusselt

Las correlaciones obtenidas utilizando la Ec. (3.8) y considerando dos rangos para H/d fueron:

$$\text{Nu} = 0,0111\text{Re}^{0,773}\text{Pr}^{0,4}\left(\frac{H}{d}\right)^{0,115}\left(\frac{d}{D}\right)^{-0,17} \quad 1,666 \leq H/d \leq 3,333 \quad (3.9)$$

$(R^2 = 0,936)$

$$\text{Nu} = 0,0072\text{Re}^{0,828}\text{Pr}^{0,4}\left(\frac{H}{d}\right)^{-0,059}\left(\frac{d}{D}\right)^{-0,199} \quad 3,333 < H/d \leq 16,666 \quad (3.10)$$

$(R^2 = 0,948)$

Debido a que el Nu presentó un máximo en las condiciones estudiadas, se consideraron dos rangos diferentes de H/d (Figura 3.4). La Figura 3.5 muestra los valores de Nu experimentales vs. los valores de Nu teóricos, los cuales están muy bien correlacionados.

Debido a que en investigaciones previas establecieron que $0,4 < a_3 < 0,44$ (Martin, 1977; Li y Garimella, 2001; Robinson y Schnitzler, 2007), en este trabajo se consideró $a_3 = 0,4$ como fue sugerido por Robinson y Schnitzler (2007).

Isataev y Zhanabaev (1968) informaron $a_2 = 0,75$ para $d/D < 0,4$. Los mismos autores sugirieron que $a_2 = 0,5$ son valores característicos para $\varphi < 90^\circ$ (φ : ángulo medido desde el punto de estancamiento), mientras que $0,7 \leq a_2 \leq 0,8$ son valores característicos de la parte posterior de la esfera ($\varphi > 90^\circ$). Esto indicaría que en este caso la transferencia de energía estaría influenciada principalmente por la transferencia que sucede en la parte posterior de la esfera. Por otro lado, Pekdemir *et al.* (1998), estudiando la transferencia de masa (número de Sherwood promedio) en sistemas similares encontraron que para $17000 \leq Re \leq 400000$, los coeficientes a_1 y a_2 estaban en el orden de 0,033 a 0,05 y 0,77 a 0,82, respectivamente.

Lee *et al.* (1997) encontraron valores de a_4 iguales a -0,2 y -0,12 para rangos de $2 \leq H/d < 6$ y $6 \leq H/d \leq 10$, respectivamente para $11000 \leq Re \leq 50000$ y $0,034 \leq d/D \leq 0,089$. Li y Garimella (2001) informaron un $a_4 = -0,07$ para $1 < H/d < 5$ y $8500 < Re < 23000$.

En general, los coeficientes de la correlación de Nu propuesta en este trabajo están en concordancia con los encontrados en la literatura para sistemas similares.

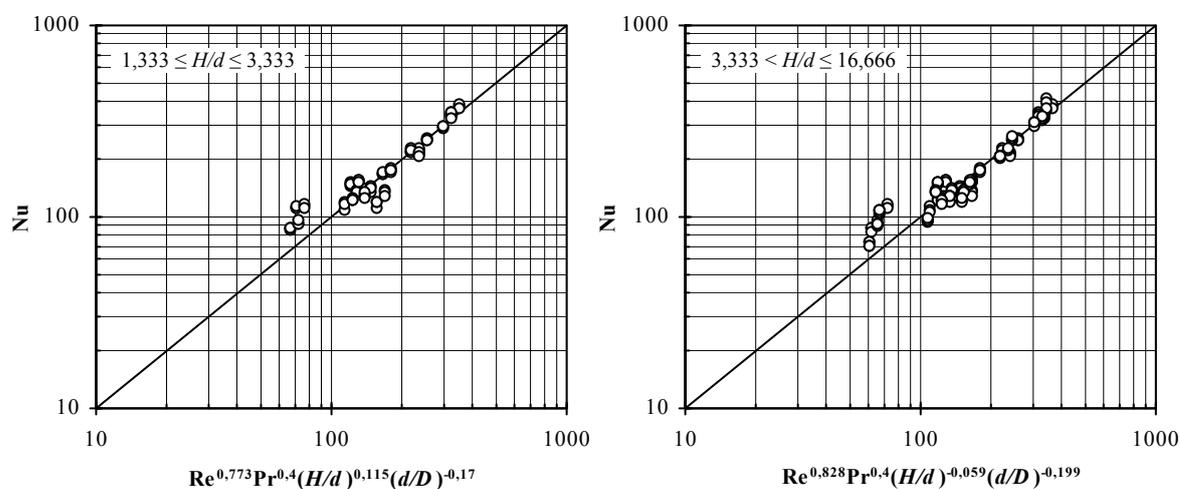


Figura 3.5. Valores de Nu experimentales vs. teóricos para los rangos de H/d estudiados.

3.5. Conclusiones

Se ha diseñado y construido un equipo de refrigeración y/o congelación de alimentos por hidrofuidización en escala piloto. El mismo opera en forma batch, es modular y versátil, permitiendo trabajar en amplios rangos de caudales y temperaturas.

Se estudió una configuración de un solo jet circular incidiendo sobre una esfera. Se ha determinado en forma experimental una correlación entre el número de Nusselt promedio y los números adimensionales Re , Pr , H/d y d/D para un sistema de hidrofuidización. Estudios utilizando varios jets y rangos experimentales más amplios de los parámetros del sistema son necesarios para completar la fase estática del estudio de este sistema de hidrofuidización.

3.6. Nomenclatura

a	Coefficientes de la Ec. (3.8) [-]
Bi	Número de Biot ($h_c R k_s^{-1}$) [-]
C_p	Calor específico [$J kg^{-1} K^{-1}$]
D	Diámetro de la esfera/cilindro [m]
d	Diámetro del orificio/cilindro [m]
Fo	Número de Fourier ($\alpha t R^{-2}$) [-]
h_c	Coefficiente de transferencia de energía superficial [$W m^{-2} K^{-1}$]
H	Distancia entre el orificio/boquilla del jet y el punto de estancamiento [m]
k	Conductividad térmica [$W m^{-1} K^{-1}$]
L	Espesor del jet a la salida de la boquilla [m]
Nu	Número de Nusselt ($h_c D k_f^{-1}$) [-]
Pr	Número de Prandtl ($C_p \mu k_f^{-1}$) [-]
R	Radio de la esfera [m]
r	Posición radial [m]
Re	Número de Reynolds ($\rho D v_0 \mu^{-1}$) [-]
S	Espaciado entre orificios/boquillas [m]
T	Temperatura [K]
t	Tiempo [s]
v	Velocidad promedio [$m s^{-1}$]
x	Coordenada desde el punto de estancamiento lateral al eje del jet [m]

Símbolos griegos

α	Difusividad térmica [$m^2 s^{-1}$]
----------	--------------------------------------

β	Raíz en la Ec. (3.6) [-]
μ	Viscosidad [$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$]
ρ	Densidad [kg m^{-3}]
φ	Ángulo medido desde el punto de estancamiento [grados]

Subíndices

0	Inicial o en el orificio
<i>b</i>	En el seno del fluido
<i>c</i>	Central
<i>s</i>	Sólido

3.7. Bibliografía

- Ashforth-Frost, S., Jambunathan, K. 1996. Effect of nozzle geometry and semi-confinement on the potential core of a turbulent axisymmetric free jet. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 23(2), 155–162.
- Carslaw, H. S., Jaeger, J. C. 1959. *Conduction of heat in solids*. Oxford at the Clarendon Press. London, United Kingdom.
- Chan, T. L., Leung, C. W., Jambunathan, K., Ashforth-Frost, S., Zhou, Y., Liu, M. H. 2002. Heat transfer characteristics of a slot jet impinging on a semi-circular convex surface. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 45(5), 993–1006.
- Erdoğdu, F. 2005. Mathematical approaches for use of analytical solutions in experimental determination of heat and mass transfer parameters. *Journal of Food Engineering* 68(2), 233–238.

- Fikiin, A. G. 1985. Method and system for water cooling of fish. Bulgarian Patent No. 40164. INRA. Sofia, Bulgaria.
- Fikiin, A. G. 1992. New method and fluidized water system for intensive chilling and freezing of fish. *Food Control* 3(3), 153–160.
- Fikiin, K. A. 2003. Nolvelties of food freezing research in Europe and beyond. Institut National de la Recherche Agronomique. Project No. QLK1-CT-2000-00040.
- Fikiin, K. A., Fikiin, A. G. 1998. Individual quick freezing of foods by hydrofluidisation and pumpable ice slurries. En: *IIR Proceedings Series “Refrigeration Science and Technology”* 6 (Sofia, Bulgaria), 319–326.
- Giralt, F., Chia, C. -J., Trass, O. 1977. Characterization of the impingement region in an axisymmetric turbulent jet. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 16(1), 21–28.
- Incropera, F. P., DeWitt, D. P. 1990. *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley & Sons. New York, NY.
- Isataev, S. I., Zhanabaev, Z. Zh. 1968. Heat transfer of a sphere in a jet flow. *Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal* 14(4), 586–592.
- Jambunathan, K., Lai, E., Moss, M. A., Button, B. L. 1992. A review of heat transfer data for single circular jet impingement. *International Journal of Heat and Fluid Flow* 13(2), 106–115.
- Lee, C. H., Lim, K. B., Lee, S. H., Yoon, Y. J., Sung, N. W. 2007. A study of the heat transfer characteristics of turbulent round jet impinging on an inclined

- concave surface using liquid crystal transient method. *Experimental Thermal and Fluid Science* 31, 559–565.
- Lee, D. H., Chung, Y. S., Kim, D. S. 1997. Turbulent flow and heat transfer measurements on a curved surface with a fully developed round impinging jet. *International Journal of Heat and Fluid Flow* 18, 160–169.
- Lee, D. H., Chung, Y. S., Kim, M. G. 1999. Turbulent heat transfer from a convex hemispherical surface to a round impinging jet. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 42, 1147–1156.
- Li, C. Y., Garimella, S. V. 2001. Prandtl-number effects and generalized correlations for confined and submerged jet impingement. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44, 3471–3480.
- Lucas, T., Francois, J., Bohuon, Ph., Raoult-Wack, A. L. 1999. Factors influencing mass transfer during immersion cold storage of apples in NaCl/sucrose solutions. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie* 32, 327–332.
- Lucas, T., François, J., Raoult-Wack, A. L. 1998. Transport phenomena in immersion-cooled apples. *International Journal of Food Science and Technology* 33, 489–499.
- Lucas, T., Raoult-Wack, A. L. 1996. Immersion chilling and freezing: phase change and mass transfer in model food. *Journal of Food Science* 61(1), 127–131.
- Lucas, T., Raoult-Wack, A. L., Sereno, A. 1995. Control of impregnation phenomena during quick immersion chilling and freezing. En: *Proceedings of the 19th International Congress of Refrigeration 11 (Hague, The Netherlands)*, 242–248.

- Lugo, R., Fournaison, L., Chourot, J. -M., Guilpart, J. 2002. An excess function method to model the thermophysical properties of one-phase secondary refrigerants. *International Journal of Refrigeration* 25, 916–923.
- Martin, H. 1977. Heat and mass transfer between impinging gas jets and solid surfaces. En: *Advances in Heat Transfer* 13. Hartnett, J. P., Irvine, T. F. (Eds.). Academic Press. New York, NY.
- McDaniel, C. S., Webb, B. W. 2000. Slot jet impingement heat transfer from circular cylinders. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 43, 1975–1985.
- Neve, R. S., Nelson, R., Kotsiopoulos, P. 1981. The drag force on spheres in thin jets. *Journal of Fluid Mechanics* 107, 521–531.
- Olsson, E. E. M., Ahrné, L. M., Trägårdh, A. C. 2004. Heat transfer from a slot air jet impinging on a circular cylinder. *Journal of Food Engineering* 63, 393–401.
- Pekdemir, T., Davies, T. W. 1998. Mass transfer from rotating circular cylinders in a submerged slot jet of air. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 41, 3441–3450.
- Pekdemir, T., Davies, T. W., Sara, O. N. 1998. Convective mass transfer from cylinders in a jet flow. *Industrial and Engineering Chemical Research* 37, 1560–1566.
- Robinson, A. J., Schnitzler, E. 2007. An experimental investigation of free and submerged miniature liquid jet array impingement heat transfer. *Experimental Thermal and Fluid Science* 32(1), 1–13.
- Sarkar, A., Singh, R. P. 2003. Spatial variation of convective heat transfer coefficient in air impingement applications. *Journal of Food Science* 68(3), 910–916.

- Scheerlinck, N., Jancsó, P., Verboven, P., Nicolaï, B. M. 2002. Influence of shape on the fast freezing of small fruits by means of hydrofluidisation. En: Proceedings of the International Conference on Agricultural Engineering (Budapest, Hungary). N° 02-PH-034.
- Schuh, H., Persson, B. 1964. Heat transfer on circular cylinders exposed to free-jet flow. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 7, 1257–1271.
- Verboven, P., Scheerlinck, N., Nicolaï, B. M. 2003. Surface heat transfer coefficients to stationary spherical particles in an experimental unit for hydrofluidisation freezing of individual foods. *International Journal of Refrigeration* 26, 328–336.
- Zahran, R. R., Sedahmed, G. H., Abdelwahab, O. E., El-Sarraf, W. M. 2006. Mass-transfer-controlled impingement corrosion at the jet inlet zone of an annulus under turbulent flow. *Industrial and Engineering Chemical Research* 45, 1160–1166.

Capítulo 4

Modelado matemático del proceso ICF de alimentos

Capítulo 4

Modelado matemático del proceso ICF de alimentos

4.1. Resumen

El objetivo del presente capítulo fue implementar y validar un modelo matemático para estimar las transferencias de energía y materia involucradas en los procesos de congelación por hidrofuidización. Los alimentos sólidos fueron supuestos como un medio poroso con una solución ocluida. Se consideraron tres fases, una matriz sólida, una fase líquida y una fase hielo. En cada fase se usaron las ecuaciones de transporte para un medio continuo. El método de promediación en el volumen desarrollado por [Whitaker \(1977\)](#) fue usado para obtener las ecuaciones para predecir la concentración de soluto y la temperatura en función del espacio y del tiempo. Para la validación del modelo planteado se emplearon esferas de papa de 2 cm de diámetro, las cuales fueron congeladas por inmersión en una solución de NaCl, en distintas condiciones de temperatura (-10 y -15°C), concentración de la solución (0,20 y 0,231 kg kg⁻¹) y agitación (230 y 690 rpm). El modelo matemático se completó con las propiedades físicas características del sistema en estudio. Se determinó la ganancia global de soluto y la temperatura en el centro geométrico de las esferas para diferentes tiempos de inmersión. Al comparar los valores experimentales con los resultantes del modelo se observó una buena concordancia,

siendo los errores cuadrados medios (*RMSE*) menores a $0,20 \text{ g kg}^{-1}$ y $0,50^{\circ}\text{C}$, para la ganancia global de soluto y la temperatura central, respectivamente.

4.2. Introducción

Diversos resultados experimentales han mejorado el conocimiento acerca de diferentes aspectos de los procesos ICF. [Lucas y Raoult-Wack \(1996\)](#) observaron claramente dos etapas diferentes durante ICF. Estos autores, utilizando cilindros de gelatina y soluciones de inmersión de NaCl, estudiaron secciones transversales de los cilindros y mostraron la formación de una barrera de hielo en la primera etapa que disminuye la transferencia de sal y se vuelve evidente una descongelación periférica en una segunda etapa luego de alcanzar el equilibrio térmico. Además, la temperatura, la concentración y la agitación de una solución de inmersión de NaCl afectó el cambio de fase y la ganancia de sal en la gelatina. Algunos estudios estuvieron relacionados con la impregnación de sal en cilindros de manzana durante los procesos de ICF. [Lucas et al. \(1998\)](#) concluyeron que, 1) la formación de una barrera de hielo sobre la superficie del producto limitó sólo parcialmente la impregnación de sal, 2) el transporte de soluto puede ser eficientemente reducido congelando rápidamente y utilizando la menor temperatura posible de la solución de inmersión, y 3) tanto una adición de sacarosa a la solución de inmersión como un pre-recubrimiento de las piezas de alimento en agua fría como operación previa al ICF, conducen a una reducción en la impregnación de sal. Además, la transferencia de materia fue reducida durante la segunda etapa cuando la temperatura de la solución de inmersión fue baja y cuando la sacarosa fue usada en una mezcla bifásica ([Lucas et al., 1999a](#)).

Los modelos matemáticos pueden ayudar a tener un mejor entendimiento de los fenómenos de transporte asociados al ICF y a controlar y optimizar las variables de estos procesos. Un modelo simplificado de las transferencias de energía y materia en un medio poroso, válido en ausencia de un cambio de fase, permitió realizar un análisis adimensional (Lucas *et al.*, 1999b). Estos autores estimaron teóricamente que la zona de la superficie descongelada no excedería un milímetro de espesor considerando los niveles de impregnación de soluto en un alimento real. Lucas *et al.* (2000) examinaron los mecanismos de descongelación/impregnación del sistema alimenticio y discutieron dos modelos, uno resuelto numéricamente (Lucas *et al.*, 2001) y otro analíticamente. El producto fue considerado como un medio poroso con un medio ocluido en estado líquido o líquido+hielo. Se consideraron tres variables de estado: temperatura, fracción másica de soluto relativa a la fase líquida, y fracción másica de hielo relativa a la mezcla líquido+hielo. El transporte de energía y materia fueron descritos por la ley de Fourier y la ley de Fick respectivamente. Las ecuaciones fueron resueltas para un sistema unidimensional por el método de diferencias finitas para representar las fases primaria y secundaria, mientras que el modelo analítico representó sólo la fase secundaria. Los períodos de tiempo de los cambios en el frente de soluto y ganancia de soluto concuerdan con los datos experimentales. Recientemente Zorrilla y Rubiolo (2005 a y b) plantearon un modelo que supone al alimento como un sistema trifásico similar a un medio poroso conformado por el agua, el hielo y el sólido del alimento, los cuales intercambian en todo momento energía y materia. El mismo propone resolver ecuaciones diferenciales rigurosas de transferencia de energía y materia en forma acoplada. Por

otro lado, este trabajo posee la ventaja de que ha sido planteado para ser utilizado en alimentos con geometrías regulares hasta en tres dimensiones.

El objetivo de este estudio fue implementar y validar un modelo matemático que represente los fenómenos de transporte involucrados en los procesos ICF.

4.3. Teoría

4.3.1. Desarrollo del modelo

[Whitaker \(1977\)](#) desarrolló una teoría de secado en un medio poroso basada en las ecuaciones de transporte para un medio continuo. Esas ecuaciones fueron promediadas en el volumen para proveer una ruta racional a un conjunto de ecuaciones que describan el transporte de energía y materia en un medio poroso. Un planteo similar fue usado por [Zorrilla y Rubiolo \(2005a\)](#) para el modelado de los procesos ICF. El planteo, las consideraciones y suposiciones se detallan a continuación.

Un alimento sólido puede ser considerado como una matriz sólida porosa con una solución ocluida (Figura 4.1). La fase σ representa una matriz sólida porosa, la fase β es el líquido, y la fase α representa al hielo. En ICF, la concentración de soluto y la temperatura en función del tiempo y del espacio pueden ser determinadas por la aplicación de las leyes apropiadas, las cuales son listadas a continuación:

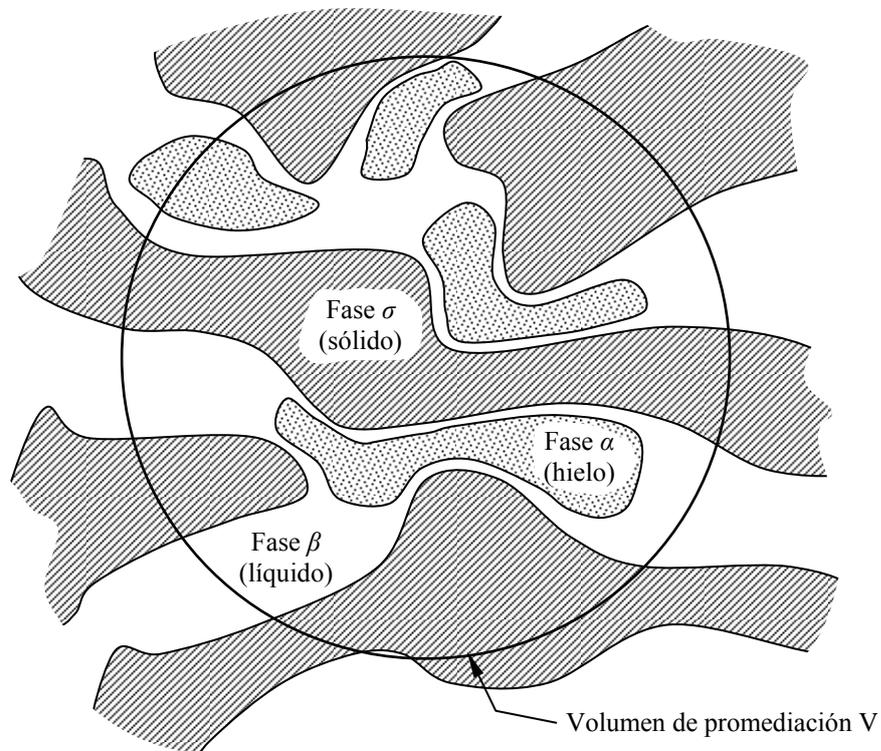


Figura 4.1. Vista esquemática del volumen de promediación.

Ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \underline{v}) = 0 \quad (4.1)$$

La ecuación de continuidad para la especie i :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \underline{v}_i) = r_i \quad (4.2)$$

El principio de momento lineal:

$$\rho \frac{D\underline{v}}{Dt} = \rho \underline{g} + \nabla \cdot \underline{T} \quad (4.3)$$

El principio de momento angular:

$$\underline{T} = \underline{T}^+ \quad (4.4)$$

La ecuación de energía térmica:

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = -\nabla \cdot \underline{q} + \frac{Dp}{Dt} + \nabla \underline{v} : \underline{\tau} + S_E \quad (4.5)$$

donde ρ es la densidad total, \underline{v} es la velocidad másica promedio, ρ_i es la densidad de la especie i , \underline{v}_i es la velocidad de la especie i , r_i es la velocidad de producción de masa de la especie i debida a reacción química, \underline{T} es el tensor de esfuerzos totales ($\underline{T} = -p\underline{I} + \underline{\tau}$), \underline{T}^+ es la transpuesta de \underline{T} , $\underline{\tau}$ es el tensor de esfuerzos viscosos, p es la presión, h es la entalpía por unidad de masa, y S_E es la fuente o sumidero de energía.

Las Ecs. (4.1) a (4.5) son aplicadas a las tres fases separadas para obtener las ecuaciones de balance puntuales en cada caso. Las restricciones usadas son:

- I. La fase sólida es una matriz rígida fijada a un marco inercial.

- II. Los términos de trabajo reversible e irreversible de la Ec. (4.5) y el término de fuente son despreciables.
- III. La entalpía es independiente de la presión.
- IV. La fase líquida es una solución acuosa y un soluto.
- V. No existen reacciones químicas en la fase líquida.
- VI. El flujo difusivo se estima mediante la ley de Fick.

Fase σ (sólida)

$$\rho_{\sigma} \frac{\partial h_{\sigma}}{\partial t} = -\underline{\nabla} \cdot \underline{q}_{\sigma} \quad (4.6)$$

Fase β (líquida)

$$\frac{\partial \rho_{\beta}}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot (\rho_{\beta} \underline{v}_{\beta}) = 0 \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot (\rho_i \underline{v}_{\beta}) = \underline{\nabla} \cdot \left(\rho_{\beta} D \underline{\nabla} \left(\frac{\rho_i}{\rho_{\beta}} \right) \right) \quad i = 1, 2 \quad (4.8)$$

$$\rho_{\beta} \left(\frac{\partial h_{\beta}}{\partial t} + \underline{v}_{\beta} \cdot \underline{\nabla} h_{\beta} \right) = -\underline{\nabla} \cdot \underline{q}_{\beta} \quad (4.9)$$

donde 1 y 2 representan el agua y el soluto respectivamente, y D es el coeficiente de difusión.

Fase α (hielo)

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot (\rho_\alpha \underline{v}_\alpha) = 0 \quad (4.10)$$

$$\rho_\alpha \left(\frac{\partial h_\alpha}{\partial t} + \underline{v}_\alpha \cdot \underline{\nabla} h_\alpha \right) = -\underline{\nabla} \cdot \underline{q}_\alpha \quad (4.11)$$

4.3.1.1. Condiciones de contorno

Existen tres áreas interfaciales dentro del volumen de promediación V (Figura 4.1): $A_{\sigma\alpha}$, área interfacial sólido-hielo; $A_{\sigma\beta}$, área interfacial sólido-líquido; y $A_{\beta\alpha}$, área interfacial líquido-hielo. Se debe notar que:

$$A_{\sigma\alpha} = A_{\alpha\sigma} , \quad A_{\sigma\beta} = A_{\beta\sigma} , \quad A_{\beta\alpha} = A_{\alpha\beta} \quad (4.12)$$

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

$$\underline{v}_\alpha = 0 \text{ en } A_{\sigma\alpha} \quad (4.13)$$

$$\underline{q}_\sigma \cdot \underline{n}_{\sigma\alpha} + \underline{q}_\alpha \cdot \underline{n}_{\alpha\sigma} = 0 \text{ en } A_{\sigma\alpha} \quad (4.14)$$

$$T_\sigma = T_\alpha \text{ en } A_{\sigma\alpha} \quad (4.15)$$

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

$$\underline{n}_{\sigma\alpha} = -\underline{n}_{\alpha\sigma} \text{ en } A_{\sigma\alpha} \quad (4.16)$$

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

$$\underline{v}_\beta = 0 \text{ en } A_{\sigma\beta} \quad (4.17)$$

$$\underline{q}_\sigma \cdot \underline{n}_{\sigma\beta} + \underline{q}_\beta \cdot \underline{n}_{\beta\sigma} = 0 \text{ en } A_{\sigma\beta} \quad (4.18)$$

$$T_\sigma = T_\beta \text{ en } A_{\sigma\beta} \quad (4.19)$$

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

$$\begin{aligned} & \rho_\alpha h_\alpha(\underline{v}_\alpha - \underline{w}) \cdot \underline{n}_{\alpha\beta} + \rho_\beta h_\beta(\underline{v}_\beta - \underline{w}) \cdot \underline{n}_{\beta\alpha} \\ & = - \left\{ \underline{q}_\alpha \cdot \underline{n}_{\alpha\beta} + \left[\underline{q}_\beta + \sum_{i=1}^2 \rho_i (\underline{v}_i - \underline{v}_\beta) \hat{h}_i \right] \cdot \underline{n}_{\beta\alpha} \right\} \end{aligned} \quad (4.20)$$

$$\rho_\alpha (\underline{v}_\alpha - \underline{w}) \cdot \underline{n}_{\alpha\beta} + \rho_\beta (\underline{v}_\beta - \underline{w}) \cdot \underline{n}_{\beta\alpha} = 0 \quad (4.21)$$

$$\underline{v}_\alpha \cdot \underline{\lambda}_{\alpha\beta} = \underline{v}_\beta \cdot \underline{\lambda}_{\alpha\beta} \quad (4.22)$$

$$\rho_i (\underline{v}_i - \underline{w}) \cdot \underline{n}_{\beta\alpha} + \rho_\alpha (\underline{v}_\alpha - \underline{w}) \cdot \underline{n}_{\alpha\beta} = 0 \quad i = 1 \quad (4.23)$$

$$\rho_i (\underline{v}_i - \underline{w}) \cdot \underline{n}_{\beta\alpha} = 0 \quad i = 2 \quad (4.24)$$

donde \hat{h}_i es la entalpía másica parcial y $\underline{\lambda}_{\alpha\beta}$ es cualquier vector tangente a la superficie $A_{\alpha\beta}$.

4.3.1.2. Ecuaciones promediadas en el volumen

Considerando un volumen de promediación V , tal como el mostrado en la Figura 4.1, el *promedio espacial* de una función ψ definida en cualquier parte en el espacio es representada por $\langle \psi \rangle$ y calculado por:

$$\langle \psi \rangle = \frac{1}{V} \int_V \psi \, dV \quad (4.25)$$

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

$$\langle T_\sigma \rangle = \frac{1}{V} \int_V T_\sigma \, dV \quad (4.26)$$

Debido a que T_σ es cero en todas las fases excepto en la fase σ , la Ec. (4.26) se reduce a:

$$\langle T_\sigma \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_\sigma} T_\sigma \, dV \quad (4.27)$$

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

$$\langle T_\sigma \rangle^\sigma = \frac{1}{V_\sigma} \int_{V_\sigma} T_\sigma \, dV \quad (4.28)$$

Las fracciones volumétricas para las tres fases son:

$$\varepsilon_{\sigma} = \frac{V_{\sigma}}{V} \quad (4.29)$$

$$\varepsilon_{\beta}(t) = \frac{V_{\beta}(t)}{V} \quad (4.30)$$

$$\varepsilon_{\alpha}(t) = \frac{V_{\alpha}(t)}{V} \quad (4.31)$$

siendo la suma de estas fracciones igual a la unidad,

$$\varepsilon_{\sigma} + \varepsilon_{\beta}(t) + \varepsilon_{\alpha}(t) = 1 \quad (4.32)$$

Por lo tanto, el *promedio en la fase* y el *promedio intrínseco en la fase* de T_{σ} están relacionados por:

$$\varepsilon_{\sigma} \langle T_{\sigma} \rangle^{\sigma} = \langle T_{\sigma} \rangle \quad (4.33)$$

La herramienta primaria en la formulación de las ecuaciones promediadas en el volumen es el teorema de la promediación (Slattery, 1978), el cual puede ser escrito como:

$$\langle \nabla \psi_\beta \rangle = \nabla \langle \psi_\beta \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \psi_\beta \underline{n}_{\beta\sigma} dA + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\alpha}} \psi_\beta \underline{n}_{\beta\alpha} dA \quad (4.34)$$

Un análisis detallado del método de promediación fue explicado por [Whitaker \(1977\)](#). Suponiendo que $\langle \rho_\sigma \rangle^\sigma$, $\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha$ y $\langle \rho_\beta \rangle^\beta$ son constantes, que el transporte convectivo de masa es despreciable, que el flujo difusivo del componente 1 es despreciable, que el sistema sólido-líquido-hielo está en equilibrio local, y aplicando la teoría de promediación, las Ecs. (4.6) a (4.11) conducen a:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\beta \langle \rho_1 \rangle^\beta) + \langle \dot{m} \rangle = 0 \quad (4.35)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\beta \langle \rho_2 \rangle^\beta) = \nabla \cdot \left[\langle \rho_\beta \rangle^\beta D_{eff} \nabla \left(\frac{\langle \rho_2 \rangle^\beta}{\langle \rho_\beta \rangle^\beta} \right) \right] \quad (4.36)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha) = \langle \dot{m} \rangle \quad (4.37)$$

$$\langle \rho \rangle \frac{\partial \langle h \rangle}{\partial t} = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla \langle T \rangle) \quad (4.38)$$

donde $\langle \dot{m} \rangle$ es la velocidad másica de solidificación del agua por unidad de volumen, D_{eff} es el coeficiente de difusión efectivo para el soluto, k_{eff} es la conductividad

térmica efectiva, $\langle h \rangle$ entalpía promedio ponderada por la fracción másica, y $\langle \rho \rangle$ es el promedio espacial de la densidad. En la teoría de [Whitaker \(1977\)](#), los parámetros D_{eff} y k_{eff} involucran información relacionada con la composición del alimento y el proceso de promediación. El autor señaló que esos parámetros deben ser determinados experimentalmente o sobre la base de otros desarrollos teóricos.

4.3.2. Condiciones iniciales y de contorno

Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales (4.35)-(4.38) son necesarias condiciones iniciales y de contorno. Tanto para la transferencia de energía, Ec. (4.38), como de materia, Ec. (4.36), se consideraron condiciones de contorno de tercer tipo en la superficie del alimento y relacionadas con los coeficientes de transferencia de energía y materia constantes, y de segundo tipo en el centro del alimento. Las condiciones iniciales para ε_β , ε_α , $\langle \rho_1 \rangle^\beta$, $\langle \rho_2 \rangle^\beta$ y $\langle T \rangle$ se supusieron constantes.

4.3.3. Propiedades termofísicas para los procesos ICF

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

propiedades térmicas son afectadas dramáticamente debido a que las propiedades del hielo son diferentes de las del agua líquida (Singh, 1995).

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

$$\langle h \rangle = (\langle T \rangle - T_{ref}) \left[Cp_f + \frac{e_1 \Delta H_0 (T_0 - T_f)}{(T_0 - T_{ref})(T_0 - \langle T \rangle)} \right] \quad (4.39)$$

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

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

$$Cp_{eff} = Cp_f + \frac{e_1 \Delta H_0 (T_0 - T_f)}{(T_0 - \langle T \rangle)^2} \quad (4.40)$$

$$k_{eff} = k_f + (k_u - k_f) \frac{(T_0 - T_f)}{(T_0 - \langle T \rangle)} \quad (4.41)$$

donde Cp_f y k_f son el calor específico y la conductividad térmica del alimento completamente congelado, respectivamente, y k_u es la conductividad térmica del alimento completamente descongelado. Las Ecs. (4.39) a (4.41) son válidas para $\langle T \rangle \leq T_f$.

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

La predicción del punto de congelación basada en el contenido de sólidos solubles puede ser adecuada para la congelación por inmersión. Varios modelos para predecir el punto de congelación están disponibles. Considerando que en este caso, los cambios de los sólidos solubles ocurren en la fase líquida, se supone que las correlaciones para las soluciones acuosas podrían representar apropiadamente la depresión del punto de congelación. Las correlaciones para la depresión del punto de congelación de las soluciones acuosas considerando la fracción másica del soluto fueron obtenidas usando un polinomio de tercer orden ([Rahman, 1995](#)):

$$T_0 - \langle T \rangle = T_{f0} + b \langle w_2 \rangle_\beta + c \langle w_2 \rangle_\beta^2 + d \langle w_2 \rangle_\beta^3 \quad (4.42)$$

donde $\langle w_2 \rangle_\beta$ es definido como la fracción másica del componente 2 en la fase líquida y T_{f0} es la temperatura de congelación de la solución ocluida debido a la presencia de solutos distintos a los considerados en $\langle w_2 \rangle_\beta$.

$$\langle w_2 \rangle_\beta = \frac{\langle \rho_2 \rangle_\beta}{\langle \rho_2 \rangle_\beta + \langle \rho_1 \rangle_\beta} \quad (4.43)$$

La Ec. (4.42) representa la relación termodinámica entre la temperatura y la concentración de soluto en presencia de hielo. Esta ecuación ayuda en la predicción del punto inicial de congelación y la fracción de hielo a cualquier temperatura por debajo del punto inicial de congelación.

Los coeficientes de transferencia de energía y materia pueden ser predichos por correlaciones empíricas que tienen en cuenta la fluidodinámica del sistema. El coeficiente de transferencia de energía puede ser determinado también experimentalmente (Lema *et al.*, 2001).

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

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon_\beta D}{\tau} \quad (4.44)$$

donde τ es un factor llamado tortuosidad.

4.4. Materiales y métodos

4.4.1. Resolución numérica para una geometría unidimensional

La Tabla 4.1 resume las ecuaciones para describir la transferencia de energía y materia durante ICF considerando una geometría 1-D (Zorrilla y Rubiolo, 2005b). El dominio $0 \leq x \leq a$ representa una región 1-D donde a puede ser la mitad del espesor de una placa infinita, el radio de un cilindro infinito o el radio de una esfera. En la Ec. (4.46) de balance de energía, la entalpía es la variable dependiente primaria mientras que la temperatura es la variable dependiente secundaria (Mannapperuma y Singh, 1989). El método de la entalpía ha sido usado exitosamente para resolver los problemas de cambio de fase en situaciones en las cuales la solidificación o fusión del material tiene lugar en un amplio rango de temperaturas (Özişik, 1994). Así, una relación entre la entalpía y la temperatura debe existir para que esta formulación tenga sentido. El sistema de Ecs. (4.46)-(4.58) puede ser resuelto numéricamente.

Se usó un método de diferencias finitas basado en una aproximación de los volúmenes de control. Como primer paso se debe generar una grilla. Debido a que existen cambios dramáticos de concentración del soluto cerca de la superficie durante el proceso ICF (Zorrilla y Rubiolo, 2005 a y b), una grilla logarítmica reduce convenientemente el tiempo computacional. La siguiente definición de variable adimensional ayuda a generar la grilla logarítmica:

$$\eta = \frac{10^{x/a} - 1}{10^{a/a} - 1} \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (4.45)$$

Tabla 4.1. Resumen de las ecuaciones que describen las transferencias de energía y materia que se llevan a cabo durante los procesos ICF para una geometría 1-D^a.

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

$$\langle \rho \rangle \frac{\partial \langle h \rangle}{\partial t} = \frac{1}{x^{(\omega-1)}} \frac{\partial}{\partial x} \left(k_{eff} x^{(\omega-1)} \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial x} \right) \quad (4.46)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\beta \langle \rho_1 \rangle^\beta) + \langle m \rangle = 0 \quad (4.47)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\beta \langle \rho_2 \rangle^\beta) = \frac{1}{x^{(\omega-1)}} \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{eff} x^{(\omega-1)} \frac{\partial \langle \rho_2 \rangle^\beta}{\partial x} \right) \quad (4.48)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha) = \langle m \rangle \quad (4.49)$$

Condiciones de contorno ($t > 0$)

$$\frac{\partial \langle T \rangle}{\partial x} = 0 \quad x = 0 \quad (4.50)$$

$$k_{eff} \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial x} = h_c (T_\infty - \langle T \rangle) \quad x = a \quad (4.51)$$

$$\frac{\partial \langle \rho_2 \rangle^\beta}{\partial x} = 0 \quad x = 0 \quad (4.52)$$

$$D_{eff} \frac{\partial \langle \rho_2 \rangle^\beta}{\partial x} = k_c (\rho_{2\infty} - \langle \rho_2 \rangle^\beta) \quad x = a \quad (4.53)$$

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

$$\langle T \rangle = \langle T \rangle_0 \quad (4.54)$$

$$\langle \rho_1 \rangle^\beta = \langle \rho_1 \rangle_0^\beta \quad (4.55)$$

$$\langle \rho_2 \rangle^\beta = \langle \rho_2 \rangle_0^\beta \quad (4.56)$$

$$\varepsilon_\beta = \varepsilon_{\beta 0} \quad (4.57)$$

$$\varepsilon_\alpha = \varepsilon_{\alpha 0} \quad (4.58)$$

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

El nuevo dominio es dividido en N subregiones iguales, cada una de espesor $\Delta\eta = \frac{1}{N}$ como se ilustra en la Figura 4.2a. Por lo tanto, la distancia a los puntos internos de la grilla $i = 1, 2, \dots, N+1$ en el dominio $0 \leq x \leq a$ puede ser calculada por (Figura 4.2b)

$$x_i = a \log_{10}[1 + 9(i-1)\Delta\eta] \quad (4.59)$$

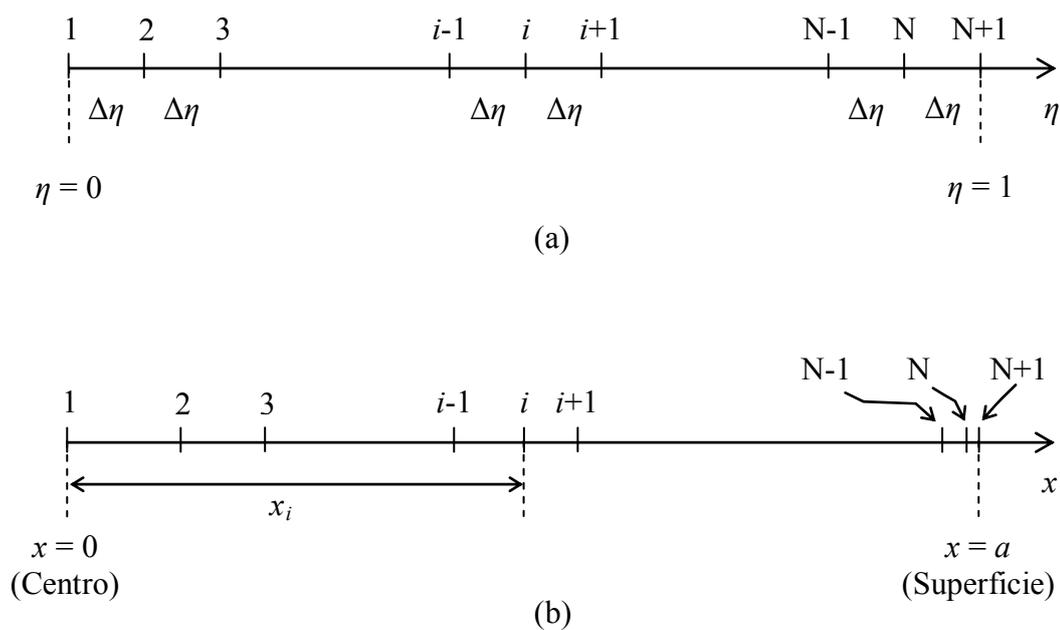


Figura 4.2. Representación nodal para geometrías 1-D. (a) Grilla en el dominio de η .

(b) Grilla en el dominio de x .

El balance de energía para el nodo i entre los niveles de tiempo n y $n+1$ conduce a (Zorrilla y Rubiolo, 2005b):

$$\langle h \rangle_i^{n+1} = \langle h \rangle_i^n + \frac{\Delta t}{\langle \rho \rangle} \left(\frac{Q_{i+1}^n - Q_i^n}{S_i} \right) \quad (4.60)$$

donde

$$S_i = \frac{x_{i+\frac{1}{2}}^\omega - x_{i-\frac{1}{2}}^\omega}{\omega} \quad (4.61)$$

$$x_{i\pm\frac{1}{2}} = \frac{x_i + x_{i\pm 1}}{2} \quad (4.62)$$

$$Q_i^n = A_{i-\frac{1}{2}} k_{eff\ i-\frac{1}{2}}^n \frac{(\langle T \rangle_i^n - \langle T \rangle_{i-1}^n)}{(x_i - x_{i-1})} \quad (4.63)$$

$$k_{eff\ i-\frac{1}{2}}^n = \frac{k_{eff\ i}^n + k_{eff\ i-1}^n}{2} \quad (4.64)$$

$$A_{i-\frac{1}{2}} = x_{i-\frac{1}{2}}^{(\omega-1)} \quad (4.65)$$

donde S_i y $A_{i-\frac{1}{2}}$ son los factores de volumen y de área del volumen de control que excluyen los términos comunes a ambas áreas y volúmenes para las diferentes geometrías.

El balance de masa para el nodo i entre los niveles de tiempo n y $n+1$ conduce a:

$$\left(\varepsilon_\beta \langle \rho_2 \rangle^\beta\right)_i^{n+1} = \left(\varepsilon_\beta \langle \rho_2 \rangle^\beta\right)_i^n + \Delta t \left(\frac{F_{i+1}^n - F_i^n}{S_i} \right) \quad (4.66)$$

donde

$$F_i^n = A_{i-\frac{1}{2}} D_{eff\ i-\frac{1}{2}}^n \frac{\left[\left(\langle \rho_2 \rangle^\beta\right)_i^n - \left(\langle \rho_2 \rangle^\beta\right)_{i-1}^n \right]}{(x_i - x_{i-1})} \quad (4.67)$$

$$D_{eff\ i-\frac{1}{2}}^n = \frac{D_{eff\ i}^n + D_{eff\ i-1}^n}{2} \quad (4.68)$$

Q y F cambian de acuerdo con los nodos vecinos y las condiciones de contorno. Las Ecs. (4.60) y (4.66) para los nodos 1 y N+1 pueden ser usadas considerando:

$$x_{\frac{1}{2}} = 0 \quad (4.69)$$

$$x_{N+\frac{3}{2}} = a \quad (4.70)$$

$$Q_1^n = 0 \quad (4.71)$$

$$Q_{N+2}^n = a^{(\omega-1)} h_c (T_\infty - \langle T \rangle_{N+1}^n) \quad (4.72)$$

$$F_1^n = 0 \quad (4.73)$$

$$F_{N+2}^n = a^{(\omega-1)} k_c \left(\rho_{2\infty} - \langle \rho_2 \rangle_{N+1}^n \right) \quad (4.74)$$

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

$$\langle h \rangle_i^n = (\langle T \rangle_i^n - T_{ref}) \left[Cp_f + \frac{e_1 \Delta H_0 (T_0 - T_{fi}^n)}{(T_0 - T_{ref})(T_0 - \langle T \rangle_i^n)} \right] \quad \text{para } \langle T \rangle_i^n \leq T_{fi}^n \quad (4.75)$$

$$Cp_{eff_i}^n = Cp_f + \frac{e_1 \Delta H_0 (T_0 - T_{fi}^n)}{(T_0 - \langle T \rangle_i^n)^2} \quad \text{para } \langle T \rangle_i^n \leq T_{fi}^n \quad (4.76)$$

$$k_{eff_i}^n = k_f + (k_u - k_f) \frac{(T_0 - T_{f_i}^n)}{(T_0 - \langle T \rangle_i^n)} \quad \text{para } \langle T \rangle_i^n \leq T_{f_i}^n \quad (4.77)$$

$$\langle h \rangle_i^n = (T_{f_i}^n - T_{ref}) \left[Cp_f + \frac{e_1 \Delta H_0}{(T_0 - T_{ref})} \right] + Cp_0 (\langle T \rangle_i^n - T_{f_i}^n) \quad \text{para } \langle T \rangle_i^n > T_{f_i}^n \quad (4.78)$$

$$Cp_{eff_i}^n = Cp_u \quad \text{para } \langle T \rangle_i^n > T_{f_i}^n \quad (4.79)$$

$$k_{eff_i}^n = k_u \quad \text{para } \langle T \rangle_i^n > T_{f_i}^n \quad (4.80)$$

Para $\langle T \rangle_i^{n+1} \leq T_{f_i}^{n+1}$, la relación termodinámica fue estimada por:

$$\langle T \rangle_i^{n+1} = T_0 - T_{f_0} - \left[b \frac{(\langle \rho_2 \rangle_i^\beta)^{n+1}}{\langle \rho_\beta \rangle^\beta} + c \left(\frac{(\langle \rho_2 \rangle_i^\beta)^{n+1}}{\langle \rho_\beta \rangle^\beta} \right)^2 + d \left(\frac{(\langle \rho_2 \rangle_i^\beta)^{n+1}}{\langle \rho_\beta \rangle^\beta} \right)^3 \right] \quad (4.81)$$

El coeficiente de difusión efectivo fue estimado por:

$$D_{eff_i}^n = \frac{(\varepsilon_\beta)_i^n D}{\tau} \quad (4.82)$$

La Ec. (4.81) puede ser usada para calcular T_{fi}^n considerando la fracción de volumen de líquido inicial:

$$T_{fi}^n = T_0 - T_{f0} - \left[b \frac{\left(\langle \rho_2 \rangle^\beta \varepsilon_\beta \right)_i^n}{\langle \rho_\beta \rangle^\beta \varepsilon_{\beta 0}} + c \left(\frac{\left(\langle \rho_2 \rangle^\beta \varepsilon_\beta \right)_i^n}{\langle \rho_\beta \rangle^\beta \varepsilon_{\beta 0}} \right)^2 + d \left(\frac{\left(\langle \rho_2 \rangle^\beta \varepsilon_\beta \right)_i^n}{\langle \rho_\beta \rangle^\beta \varepsilon_{\beta 0}} \right)^3 \right] \quad (4.83)$$

El esquema de diferencias finitas planteado en la Ecs. (4.60) y (4.66) corresponde a un método explícito y requiere de un análisis de criterios de estabilidad (Mannapperuma y Singh, 1988). Los criterios de estabilidad en el centro ($i = 1$) y en la superficie ($i = N+1$) son:

$$\frac{1}{\Delta t} \geq \frac{2\omega k_{eff\ i+\frac{1}{2}}^n}{x_{i+1}^2 C_{peff\ i}^n \langle \rho \rangle} \quad i=1 \quad (4.84)$$

$$\frac{1}{\Delta t} \geq \frac{2\omega D_{eff\ i+\frac{1}{2}}^n}{\varepsilon_{\beta_i}^n x_{i+1}^2} \quad i=1 \quad (4.85)$$

$$\frac{1}{\Delta t} \geq \frac{\omega \left(x_i^{(\omega-1)} h_c + \frac{x_{i-\frac{1}{2}}^{(\omega-1)} k_{eff\ i-\frac{1}{2}}^n}{(x_i - x_{i-1})} \right)}{(x_i^\omega - x_{i-\frac{1}{2}}^\omega) C_{peff\ i}^n \langle \rho \rangle} \quad i=N+1 \quad (4.86)$$

$$\frac{1}{\Delta t} \geq \frac{\omega \left(x_i^{(\omega-1)} k_c + \frac{x_{i-\frac{1}{2}}^{(\omega-1)} D_{eff\ i-\frac{1}{2}}^n}{(x_i - x_{i-1})} \right)}{\varepsilon_{\beta_i}^n (x_i^\omega - x_{i-\frac{1}{2}}^\omega)} \quad i=N+1 \quad (4.87)$$

El esquema de cálculo consiste en seleccionar el máximo incremento de tiempo Δt que satisface el criterio de estabilidad (Ecs. (4.84) a (4.87)), computar $T_{f_i}^n$ (Ec. (4.83)), las propiedades térmicas y másicas (Ecs. (4.75) a (4.82)), $\langle h \rangle_i^{n+1}$ (Ec. (4.60)) y $\left(\langle \rho_2 \rangle^\beta \varepsilon_\beta \right)_i^{n+1}$ (Ec. (4.66)), y calcular $\langle T \rangle_i^{n+1}$ a partir de la relación entre la temperatura y la entalpía. La temperatura $T_{f_i}^{n+1}$ es calculada a través de Ec. (4.83) para $\left(\langle \rho_2 \rangle^\beta \varepsilon_\beta \right)_i^{n+1}$. Si $\langle T \rangle_i^{n+1} \leq T_{f_i}^{n+1}$ entonces la Ec. (4.81) es usada para calcular $\left(\langle \rho_2 \rangle^\beta \right)_i^{n+1}$. Entonces, $\varepsilon_{\beta_i}^{n+1}$ es calculada a partir de $\left(\langle \rho_2 \rangle^\beta \varepsilon_\beta \right)_i^{n+1}$, sino $\varepsilon_{\beta_i}^{n+1} = \varepsilon_{\beta_0}$. Finalmente, las propiedades térmicas y másicas son actualizadas y el procedimiento es repetido.

Para la implementación del esquema numérico se escribió un programa en lenguaje Fortran 95 (Compaq Visual Fortran 6.1, Compaq Computer Corporation, Houston, USA), cuyo listado se presenta en el Apéndice C.

4.4.2. Validación experimental

4.4.2.1. Muestra

Se utilizaron esferas de papa (*Solanum Tuberosum L.*) de $0,0194 \pm 0,0001$ m de diámetro como sistema alimenticio. La materia prima fue obtenida de un

supermercado local, cuidando que todas las papas provengan de una misma cosecha. Las esferas fueron obtenidas utilizando un sacabocados de acero inoxidable. Para evitar posibles pérdidas de humedad, las muestras se obtuvieron 5 min antes de cada experiencia. Debido a que la temperatura del laboratorio fue aproximadamente constante, todas las esferas alcanzaron temperaturas iniciales similares ($20,0 \pm 1,2^\circ\text{C}$). El contenido inicial de humedad de las muestras se determinó utilizando 3 esferas de papa por cada condición experimental, en un horno a microondas CEM modelo AVC 80 (CEM, Mattheus, NC, USA), resultando un valor promedio de $84,21 \pm 0,83\%$.

4.4.2.2. Propiedades físicas

Como medio refrigerante se usó una solución de NaCl dado que el soluto es totalmente compatible con el alimento en estudio. En la Tabla 4.2 se resumen los datos usados en las simulaciones.

Los valores de D fueron estimados por:

$$\frac{D\mu}{T_\infty} = \pi_1 \langle w_2 \rangle_\beta^{1/4} + \pi_2 \langle w_2 \rangle_\beta + \pi_3 \langle w_2 \rangle_\beta^4 + \pi_4 \quad (4.88)$$

donde μ es la viscosidad de la solución y T_∞ es la temperatura de la solución. Los parámetros de la Ec. (4.88) se resumen en la Tabla 4.2.

El coeficiente de difusión del NaCl para la transferencia de materia dentro del alimento se calculó mediante la Ec. (4.88) a una concentración media entre la concentración de la solución y la concentración inicial. Estos valores resultaron los

Tabla 4.2. Datos usados en las simulaciones.

Parámetro	Valor	Referencia
Propiedades físicas		
k_u [W m ⁻² K ⁻¹]	0,485	Rahman (1995)
k_f [W m ⁻² K ⁻¹]	1,28	Estimado
Cp_u [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	3430	Polley <i>et al.</i> (1980)
Cp_f [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	1800	Polley <i>et al.</i> (1980)
Constantes para las Ecs. (4.81) y (4.83)		
b [°C]	59,278	Rahman (1995)
c [°C]	7,332	Rahman (1995)
d [°C]	544,427	Rahman (1995)
Constantes para la Ec. (4.88)		
π_1 [m ² cP s ⁻¹ K ⁻¹]	$-2,247 \times 10^{-12}$	Estimado
π_2 [m ² cP s ⁻¹ K ⁻¹]	$1,3909 \times 10^{-11}$	Estimado
π_3 [m ² cP s ⁻¹ K ⁻¹]	$4,2083 \times 10^{-10}$	Estimado
π_4 [m ² cP s ⁻¹ K ⁻¹]	$4,932 \times 10^{-12}$	Estimado

siguientes: $D(T = -10^\circ\text{C}; 0,1 \leq w \leq 0,115 \text{ kg kg}^{-1}) = 4,74 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D(T = -15^\circ\text{C}; 0,1 \leq w \leq 0,115 \text{ kg kg}^{-1}) = 3,9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Si bien en la bibliografía existen algunos valores de τ propuestos para estos sistemas, debido a la falta de conocimiento de la trayectoria que sigue el soluto (microestructura real durante la congelación), este valor es un parámetro ajustable en este estudio.

Para estimar el coeficiente de transferencia de materia se utilizó la analogía de Chilton-Colburn.

$$k_c = \left(\frac{D_\infty}{k_\infty} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{1}{Cp_\infty \rho_\infty} \right)^{\frac{1}{3}} h_c \quad (4.89)$$

donde D_∞ es el coeficiente de difusión en la solución, k_∞ es la conductividad térmica de la solución, Cp_∞ es la capacidad calorífica de la solución y ρ_∞ es la densidad de la solución.

Los valores de k_∞ , Cp_∞ y ρ_∞ fueron estimados para las concentraciones y temperaturas del sistema (Lugo *et al.*, 2002; Capítulo 2). Los valores de D_∞ fueron calculados a partir de la Ec. (4.88) para las concentraciones de experimentación. Los valores resultantes fueron: $D_\infty (-10^\circ\text{C}; 0,20 \text{ kg kg}^{-1}) = 4,54 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_\infty (-15^\circ\text{C}; 0,20 \text{ kg kg}^{-1}) = 3,67 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_\infty (-10^\circ\text{C}; 0,231 \text{ kg kg}^{-1}) = 4,43 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $D_\infty (-15^\circ\text{C}; 0,231 \text{ kg kg}^{-1}) = 3,55 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Los valores del coeficiente de transferencia de energía superficial fueron medidos para cada condición.

En las experiencias la T_{f0} fue tomada en cuenta debido a que la papa posee sólidos solubles que hacen descender su punto inicial de congelación (equilibrio entre glucosa-almidón, fructosa, etc. (Barichello *et al.*, 1990; Marangoni *et al.*, 1996; Blenkinsop *et al.*, 2002)), fue necesario tener en cuenta la temperatura T_{f0} en las Ecs. (4.42), (4.81) y (4.83). Este término fue estimado a partir de los perfiles de

temperatura obtenidos en las experiencias a través del método de la tangente (Fennema *et al.*, 1973).

4.4.2.3. Diseño experimental

Para la validación del modelo se trabajó con diferentes condiciones de temperatura, agitación y concentración de la solución refrigerante. Las condiciones estudiadas y su codificación se resumen en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Condiciones de operación utilizadas en el presente estudio.

Concentración ^a [kg kg ⁻¹]	Temperatura [K]	Agitación [rpm]	Código
0,200	263,15 (-10°C)	230	C20T10a1
		690	C20T10a2
	258,15 (-15°C)	230	C20T15a1
		690	C20T15a2
0,231	263,15 (-10°C)	230	C23T10a1
		690	C23T10a2
	258,15 (-15°C)	230	C23T15a1
		690	C23T15a2

a: Las concentraciones de trabajo fueron verificadas y/o corregidas al valor deseado mediante titulación potenciométrica.

4.4.2.4. Unidad de experimentación

El sistema de congelación consistió en un recipiente cilíndrico abierto de 0,19 m de diámetro por 0,21 m de altura, el cual se aisló colocándose en otro recipiente de

poliestireno expandido de aproximadamente 0,01 m de espesor. El medio líquido refrigerante utilizado fue una solución acuosa de NaCl. Las temperaturas de operación se obtuvieron mediante un equipo de refrigeración HAAKE EK45 (Thermo Electron Corporation, Karlsruhe, Alemania). Para conseguir diferentes velocidades de fluido se utilizó un agitador Stir-Pak Laboratory Mixer modelo 50003-35 (Cole-Parmer Instrument Corporation, Chicago, USA) con una turbina de 0,05 m de diámetro ubicada cerca del fondo. Para evitar que la esfera se desplace por el sistema y permitir el contacto de la solución con el alimento se empleó una pequeña canasta fija construida con tela plástica. La misma fue colocada siempre en el mismo lugar, para todas las condiciones de experimentación. El sistema completo se esquematiza en la Figura 4.3.

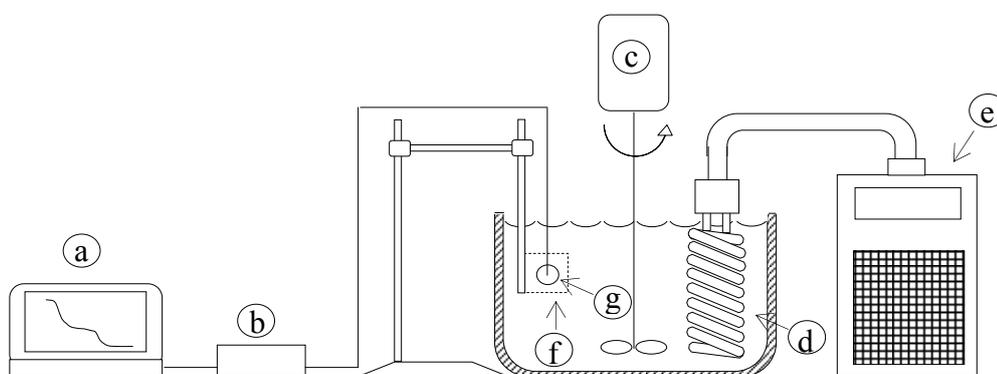


Figura 4.3. Esquema del sistema experimental. a) Computadora portátil, b) adquisidor de datos, c) agitador, d) serpentín de refrigeración, e) equipo de refrigeración, f) canasta y g) muestra.

4.4.2.5. Determinación del coeficiente de transferencia de energía superficial promedio

Para determinar el coeficiente de transferencia de energía superficial del alimento se utilizó el método de la capacitancia promedio ($Bi < 0,1$). Para ello se utilizó una esfera de cobre de 0,02 m de diámetro ($k_s = 386 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, $Cp_s = 384 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $\rho_s = 8860 \text{ kg m}^{-3}$) a la cual se le hizo un agujero hasta el centro geométrico y se insertó una termocupla T de 24 AWG (OMEGA Engineering Inc., Stamford, USA). Para mantener a la termocupla en el lugar deseado se utilizó un cemento de alta conductividad térmica Omegabond 101 (OMEGA Engineering Inc., Stamford, USA). Los valores de temperatura fueron obtenidos a través de un sistema de adquisición de datos Data Shuttle DS-16-8-TC (OMEGA Engineering Inc., Stamford, USA) con una velocidad de 4 Hz y registrados en una computadora portátil. Las mediciones se realizaron por cuadruplicado para cada una de las condiciones mencionadas en la Tabla 4.3.

4.4.2.6. Perfiles de temperatura central

En cada esfera de papa se insertó una termocupla T de 30 AWG (OMEGA Engineering Inc., Stamford, USA) hasta el centro geométrico de la misma. Para evitar filtraciones de la solución por el conducto de ingreso de la termocupla, el mismo fue sellado mediante adhesivo vinílico. Los valores de temperatura fueron obtenidos a través de un sistema de adquisición de datos Data Shuttle DS-16-8-TC (OMEGA Engineering Inc., Stamford, USA) con una velocidad de 1 Hz y registrados

en una computadora portátil. Se obtuvieron 4 perfiles de temperatura por cada condición.

4.4.2.7. Perfiles de concentración promedio de NaCl

Para observar la ganancia de sal para cada condición planteada en la Tabla 4.3, se ensayaron muestras de papa a 0, 5, 10, 15 y 20 min. Las muestras extraídas de la solución se lavaron rápidamente con agua y se secaron con papel absorbente. Para la determinación del contenido de NaCl, las muestras fueron pesadas en un tubo de ensayo previamente tarado y se adicionaron entre 25 y 50 ml de agua destilada. Se realizó una reducción de tamaño mediante un homogeneizador Ultraturrax modelo T25 basic (IKA works Inc., Wilmington, USA). Las muestras homogeneizadas se trasladaron a un erlenmeyer de 100 ml previamente tarado. Se agregó agua para alcanzar aproximadamente 100 g. Una alícuota de este extracto de 3 a 12 g se mezcló con 50 ml de una solución de HNO₃ 0,02 N. La mezcla fue incubada durante 1 h a 50°C. Las muestras enfriadas durante 15 min se titularon mediante un titulador Mettler modelo DL40RC (Mettler instrumente AG, Greifensee, Switzerland), provisto de un electrodo modelo DM141, con una solución de AgNO₃ 0,1 N. Las determinaciones del contenido de NaCl se realizaron por determinación simple y los perfiles de concentración global de NaCl por cuadruplicado.

4.5. Resultados y discusión

4.5.1. Coeficiente de transferencia de energía superficial

Los valores del coeficiente de transferencia de energía superficial obtenidos junto con sus respectivos desvíos estándar se presentan en la Tabla 4.4. Los mismos presentan valores y dispersiones similares a los obtenidos por [Torres-de María et al. \(2005\)](#) para un sistema comparable con el del presente estudio.

Se encontró que los factores concentración, temperatura y agitación afectaron estadísticamente a los valores de h_c en un nivel de confianza del 95%, observándose mayores valores de h_c para mayor velocidad de agitación, mayor temperatura y menor concentración de la solución.

Tabla 4.4. Valores del coeficiente de transferencia de energía superficial junto con sus desvíos estándar para las condiciones detalladas en la Tabla 4.3.

Condición	h_c [W m ⁻² K ⁻¹]
C20T10a1	465,3 ± 5,4
C20T10a2	1246,4 ± 72,1
C20T15a1	402,3 ± 13,6
C20T15a2	1196,7 ± 44,6
C23T10a1	418,4 ± 9,8
C23T10a2	1053,1 ± 10,0
C23T15a1	343,1 ± 7,8
C23T15a2	1059,2 ± 21,8

4.5.2. Perfiles de temperatura y concentración

En la Tabla 4.5 se resumen los valores de concentración global de soluto en las esferas de papa para todas las condiciones y tiempos estudiados. Los valores de concentración y desviación estándar obtenidos son comparables con los publicados en la bibliografía para sistemas y tiempos similares (Lucas *et al.*, 1999a, Salvadori *et al.*, 2001). Se encontró que los factores que incidieron estadísticamente sobre los valores de concentración global fueron la temperatura, la concentración de la solución y el tiempo de inmersión. La agitación no mostró un efecto significativo sobre la ganancia de sal.

El valor de τ que mejor ajustó los valores teóricos a los datos experimentales fue de 9,62. Este valor está por encima de los valores usualmente encontrados en la bibliografía para alimentos ($1,5 \leq \tau \leq 5$; Crossley y Aguilera, 2001). Hay que tener en cuenta que este sistema está congelándose, produciendo un aumento en la trayectoria que debe recorrer el soluto. Además este parámetro es de carácter global, es decir, tiene en cuenta no sólo cuestiones espaciales sino la resistencia de las paredes celulares (Lucas *et al.*, 1999b), las cuales ofrecerían la mayor resistencia a la transferencia de masa (Toupin y Le Maguer, 1989).

En la Figura 4.4 pueden observarse los perfiles de temperatura central y la ganancia global de sal, experimentales y predichos por el modelo, para cada condición estudiada. En la misma se puede observar que el modelo predice, en general, muy bien los perfiles de temperatura. Esto se observa tanto en la meseta de congelación como en los períodos de disminución de temperatura, resultando en una buena predicción de los tiempos que demanda cada fase. Los subenfriamientos

Tabla 4.5. Valores de concentración global en las esferas de papa [g kg^{-1}] para las condiciones y tiempos estudiados junto con sus desvíos estándar^a.

Condición	Tiempo [s]			
	300 (5 min)	600 (10 min)	900 (15 min)	1200 (20 min)
C20T10a1	7,51 \pm 0,37	10,52 \pm 0,55	12,23 \pm 1,14	14,01 \pm 0,38
C20T10a2	7,80 \pm 0,81	9,99 \pm 0,43	12,17 \pm 1,76	14,52 \pm 0,62
C20T15a1	6,01 \pm 0,21	7,50 \pm 0,41	9,11 \pm 0,29	8,72 \pm 0,54
C20T15a2	6,37 \pm 0,81	7,36 \pm 0,37	8,38 \pm 0,30	8,98 \pm 0,50
C23T10a1	7,40 \pm 0,45	10,03 \pm 0,25	11,74 \pm 0,65	14,41 \pm 1,30
C23T10a2	8,50 \pm 0,22	10,53 \pm 0,67	15,41 \pm 0,72	15,63 \pm 0,93
C23T15a1	7,29 \pm 0,26	8,50 \pm 0,86	9,44 \pm 0,35	10,78 \pm 0,45
C23T15a2	6,68 \pm 0,19	9,19 \pm 0,32	11,18 \pm 0,58	12,96 \pm 0,63

a: Se observó experimentalmente que inicialmente las esferas de papa no poseían cantidades detectables de NaCl.

encontrados claramente en los perfiles obtenidos a -10°C no son predichos por el modelo. Esto se debe a que el mismo plantea que el sistema se comporta siguiendo estados de equilibrio termodinámicos.

La concordancia que se observa para los perfiles de concentración global de NaCl no es tan buena como en el caso de los perfiles de temperatura. Esto puede deberse a varios factores: 1) los valores del coeficiente de difusión son extrapolados para estas condiciones, 2) se supone que los valores de tortuosidad son constantes, sin embargo la misma puede ser función de la porosidad del sistema (Aguilera, 2005), 3) se supone que las concentraciones siguen la línea de equilibrio termodinámico no teniendo en cuenta los subenfriamientos.

Las Ecs. (4.90) y (4.91) definen los errores cuadrados medios (*RMSE*) para el ajuste entre los datos experimentales y la dispersión de los datos experimentales, respectivamente.

$$RMSE_{ajuste} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i^{calculado} - y_i^{medido})^2}{N^{ro} \text{ de mediciones}}} \quad (4.90)$$

$$RMSE_{exp} = \sqrt{\frac{\sum_j \sum_i (y_{j,i}^{medido} - \bar{y}_j)^2}{N^{ro} \text{ total de mediciones}}} \quad j = \text{tiempos}, i = \text{réplicas} \quad (4.91)$$

En la Tabla 4.6 se resumen los valores de los errores cuadrados medios tanto para los perfiles de temperatura como para los de concentración. En la misma puede observarse que los valores máximos de *RMSE*_{ajuste} son menores a $0,20 \text{ g kg}^{-1}$ y $0,50$

K para los valores de concentración global de NaCl y temperatura central, respectivamente. Estos niveles de error son aceptables para este tipo de sistemas alimenticios. [Salvadori et al. \(2001\)](#) encontraron errores similares y mayores para ambas transferencias en sistemas de congelación por inmersión para muestras de papa. Además, los errores de ajuste están en el orden de la dispersión obtenida en los datos experimentales.

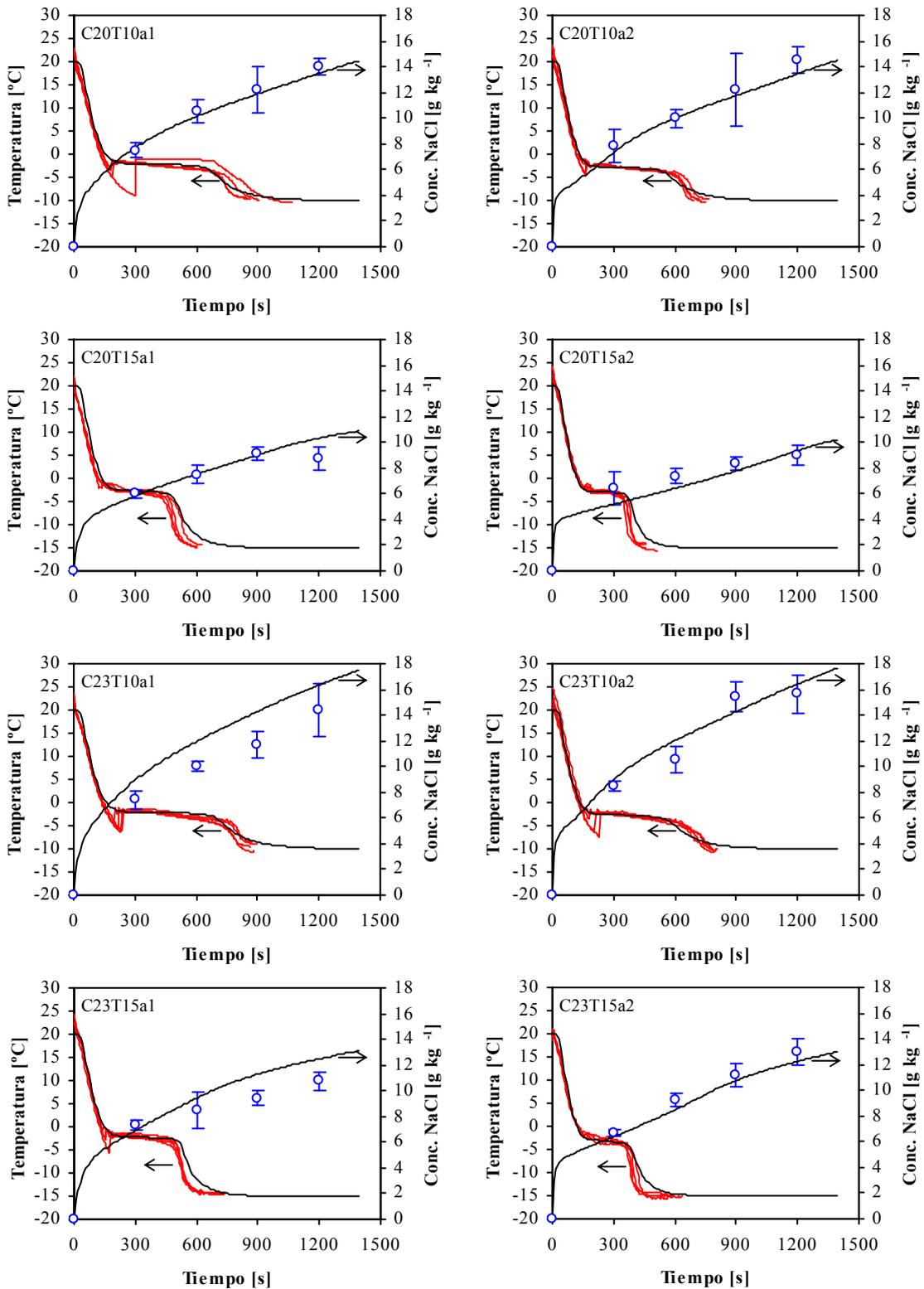


Figura 4.4. Perfiles de temperatura central y concentración global de NaCl para las condiciones estudiadas junto con sus desvíos estándar.

Tabla 4.6. Valores de $RMSE_{ajuste}$ y $RMSE_{exp}$.

Condición	Concentración [g kg ⁻¹]		Temperatura [K]	
	$RMSE_{ajuste}$	$RMSE_{exp}$	$RMSE_{ajuste}$	$RMSE_{exp}$
C20T10a1	0,06	0,02	0,19	0,02
C20T10a2	0,15	0,03	0,46	0,03
C20T15a1	0,09	0,02	0,23	0,06
C20T15a2	0,19	0,03	0,40	0,03
C23T10a1	0,12	0,03	0,32	0,02
C23T10a2	0,09	0,02	0,35	0,05
C23T15a1	0,05	0,04	0,25	0,03
C23T15a2	0,03	0,03	0,26	0,03
Promedio	0,097	0,027	0,31	0,03
Máximo	0,19	0,04	0,46	0,06

4.6. Conclusiones

Se implementó y validó un modelo matemático para estimar las transferencias de energía y materia que se llevan a cabo en los procesos de refrigeración y/o congelación de alimentos por inmersión. El modelo matemático permitió predecir la temperatura y la concentración de soluto en un alimento sólido durante un proceso ICF.

La validación se efectuó en esferas de papa para diferentes valores de temperatura, concentración de soluto y agitación de la solución refrigerante. Las predicciones que resultaron del modelo para las transferencias de energía y materia

se ajustaron bien a sus correspondientes datos experimentales. Esta validación puede ser extendida a los procesos de refrigeración y/o congelación por hidrofuidización debido a que ambas tecnologías comparten fenómenos de transporte similares.

4.7. Nomenclatura

A	Área [m^2] o factor de área definido en Ec. (4.65) [m^2]
a	Dimensión característica [m]
b	Coefficiente de las Ecs. (4.81) y (4.83) [$^{\circ}\text{C}$]
Bi	Número de Biot ($h_c R k_s^{-1}$) [-]
c	Coefficiente de las Ecs. (4.81) y (4.83) [$^{\circ}\text{C}$]
Cp_{eff}	Calor específico efectivo [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]
Cp_f	Calor específico del alimento completamente congelado [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]
Cp_u	Calor específico del alimento sin congelar [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]
D	Coefficiente de difusión [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
d	Coefficiente de las Ecs. (4.81) y (4.83) [$^{\circ}\text{C}$]
D_{eff}	Coefficiente de difusión efectivo [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
e_1	Fracción másica inicial total de agua congelable [kg kg^{-1}]
F	Variable definida en la Ec. (4.67) [kg s^{-1}]
h	Entalpía por unidad de masa [J kg^{-1}]
h_c	Coefficiente de transferencia de energía superficial [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$]
\hat{h}_i	Entalpía másica parcial para la especie i [J kg^{-1}]
$\underline{\underline{I}}$	Tensor identidad [-]
k_c	Coefficiente de transferencia de materia superficial [m s^{-1}]

k_{eff}	Conductividad térmica efectiva [$W m^{-1} K^{-1}$]
k_f	Conductividad térmica del alimento completamente congelado [$W m^{-1} K^{-1}$]
k_u	Conductividad térmica del alimento sin congelar [$W m^{-1} K^{-1}$]
$\langle n \rangle$	Velocidad másica de solidificación del agua [$kg m^{-3} s^{-1}$]
\underline{n}	Vector normal con dirección hacia afuera [m]
N	Número de segmentos de la malla
p	Presión [Pa]
Q	Variable definida en las Ec. (4.63) [W]
\underline{q}	Vector flujo de energía [$W m^{-2}$]
R	Radio de la esfera [m]
r_i	Velocidad de producción de la especie i por reacción química [$kg s^{-1} m^{-3}$]
S	Variable definida en la Ec. (4.61) [m^3]
S_E	Fuente o sumidero de energía [$W m^{-3}$]
T	Temperatura [K]
t	Tiempo [s]
$\underline{\underline{T}}$	Tensor de esfuerzos totales [Pa]
T_0	Punto de congelación del agua pura [K]
T_f	Punto inicial de congelación [K]
T_{f0}	Punto inicial de congelación debido a solutos no considerados en $\langle w_2 \rangle_\beta$ [K]
T_{ref}	Temperatura de referencia [K]
\underline{v}	Vector de velocidad másica promedio [$m s^{-1}$]
V	Volumen [m^3]

w	Fracción másica [kg kg^{-1}]
\underline{w}	Vector velocidad de la interfase $\alpha\text{-}\beta$ [m s^{-1}]

Símbolos griegos

ΔH_0	Calor latente de fusión del hielo [kJ kg^{-1}]
ε	Fracción de volumen [-]
η	Variable definida en la Ec. (4.45) [-]
$\underline{\lambda}$	Vector tangente unitario
ρ	Densidad [kg m^{-3}]
τ	Tortuosidad [m m^{-1}]
$\underline{\underline{\tau}}$	Tensor de esfuerzos viscosos [Pa]
$\langle \psi \rangle$	Promedio espacial de una función ψ definido por la Ec. (4.25)
$\langle \psi_\delta \rangle$	Promedio en la fase de una función ψ_δ
$\langle \psi_\delta \rangle^\delta$	Promedio en la fase intrínseco de una función ψ_δ
ω	Parámetro (1: placa plana infinita, 2 : cilindro infinito, 3: esfera)

Superíndices/Subíndices

∞	En el seno de la solución de inmersión
0	Tiempo inicial
1	Agua
2	Soluto
i,j,k	Nodos i, j, k

n	Nivel de tiempo n-ésimo
α	Fase hielo
β	Fase líquida
σ	Fase sólida

4.8. Bibliografía

- Aguilera, J. M. 2005. Why food microestructure? *Journal of Food Engineering* 67(1-3), 3–11.
- Barichello, V., Yada, R. Y., Coffin, R. H., Stanley, D. W. 1990. Low temperature sweetening in susceptible and resistant potatoes: starch structure and composition. *Journal of Food Science* 55(4), 1054–1059.
- Blenkinsop, R. W., Copp, L. J., Yada, R. Y., Marangoni, A. G. 2002. Changes in compositional parameters of tubers of potato (*Solanum tuberosum*) during low-temperature storage and their relationship to chip processing quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50(16), 4545–4553.
- Crossley, J. I., Aguilera, J. M. 2001. Modeling the effect of microstructure on food extraction. *Journal of Food Process Engineering* 24(3), 161–177.
- Fennema, O. R., Powrie W. D., Marth, E. H. 1973. Low-temperature preservation of foods and living matter. Marcel Dekker Inc. New York, NY.
- Geankoplis, C. J. 1993. Transport processes and unit operation (3rd ed.). PTR Prentice Hall. Engelwood Cliffs, NJ.
- Lema, P., Ferrúa, M. J., Galmés, C., Betancurt, P. 2001. Immersion freezing of fruits in aqueous refrigerating media: Influence operating conditions on quality

- parameters and heat transfer. En: Proceedings of ENPROMER 2001 3 (Santa Fe, Argentina), 1693–1698.
- Lucas, T., Chourot, J. -M., Bohuon, Ph., Flick, D. 2001. Freezing of a porous medium in contact with a concentrated aqueous freezant: numerical modeling of coupled heat and mass transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44, 2093–2106.
- Lucas, T., Flick, D., Chourot, J. -M., Raoult-Wack, A. L. 2000. Modeling and control of thawing phenomena in solute-impregnated frozen foods. *Journal of Food Engineering* 45, 209–218.
- Lucas, T., Flick, D., Raoult-Wack, A. L. 1999b. Mass and thermal behavior of food surface during immersion freezing. *Journal of Food Engineering* 41, 23–32.
- Lucas, T., Francois, J., Bohuon, Ph., Raoult-Wack, A. L. 1999a. Factors influencing mass transfer during immersion cold storage of apples in NaCl/sucrose solutions. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 32, 327–332.
- Lucas, T., François, J., Raoult-Wack, A. L. 1998. Transport phenomena in immersion-cooled apples. *International Journal of Food Science and Technology* 33, 489–499.
- Lucas, T., Raoult-Wack, A. L. 1996. Immersion chilling and freezing: phase change and mass transfer in model food. *Journal of Food Science* 61(1), 127–131.
- Lugo, R., Fournaison, L., Chourot, J. -M., Guilpart, J. 2002. An excess function method to model the thermophysical properties of one-phase secondary refrigerants. *International Journal of Refrigeration* 25, 916–923.

- Mannapperuma, J. D., Singh, R. P. 1988. Prediction of freezing and thawing times of foods using a numerical method based on enthalpy formulation. *Journal of Food Science* 53(2), 626–630.
- Mannapperuma, J. D., Singh, R. P. 1989. A computer-aided method for the prediction of properties and freezing/thawing times of foods. *Journal of Food Engineering* 9, 275–304.
- Marangoni, A. G., Duplessis, P. M., Lencki, R. W., Yada, R. Y. 1996. Low-temperature stress induces transient oscillations in sucrose metabolism in *Solanum tuberosum*. *Biophysical Chemistry* 61, 177–184.
- Özişik, M. N. 1994. Finite difference methods in heat transfer. CRC Press. Boca Raton, FL.
- Polley, S. L., Snyder, O. P., Kotnour, P. 1980. A compilation of thermal properties of foods. *Food Technology* 34(11), 76–94.
- Rahman, S. 1995. Food properties handbook. CRC Press. Boca Raton, FL.
- Salvadori, V. O., Olivera, D., Mascheroni, R. H. 2001. Mass transfer during immersion freezing. En: Proceedings of the 8th International Congress on Engineering and Food 1 (Puebla, Mexico), 774–778.
- Schwartzberg, H. G. 1976. Effective heat capacities for the freezing and thawing of food. *Journal of Food Science* 41(1), 152–156.
- Singh, R. P. 1995. Thermal properties of frozen foods. En: Engineering Properties of Foods. Rao, M. A., Rizvi, S. S. H. (Eds.). Marcel Dekker. New York, NY.
- Slattery J. C. 1978. Momentum, energy, and mass transfer in continua. McGraw-Hill, New York, NY.

- Sweat, V. E. 1995. Thermal properties of foods. En: Engineering Properties of Foods. Rao, M. A., Rizvi, S. S. H. (Eds.). Marcel Dekker. New York, NY.
- Torres-de María, G., Abril, J., Casp, A. 2005. Coefficients d'échanges superficiels pour la réfrigération et la congélation d'aliments immergés dans un coulis de glace. *International Journal of Refrigeration* 28, 1040–1047.
- Toupin, C. J., Le Maguer, M. 1989. Osmotically-induced mass transfer in plant storage tissues: a mathematical model. Part II. *Journal of Food Engineering* 10, 97–121.
- Whitaker, S. 1977. Simultaneous heat, mass, and momentum transfer in porous media: a theory of drying. En: *Advances in Heat Transfer* 13. Hartnett, J. P., Irvine, T. F. (Eds.). Academic Press. New York, NY.
- Zorrilla, S. E., Rubiolo, A. C. 2005a. Mathematical modeling for immersion chilling and freezing of foods. Part I: model development. *Journal of Food Engineering* 66(3), 329–338.
- Zorrilla, S. E., Rubiolo, A. C. 2005b. Mathematical modeling for immersion chilling and freezing of foods. Part II: model solution. *Journal of Food Engineering* 66(3), 339–351.

Capítulo 5

Modelado del campo de flujo en hidrofluidización

Capítulo 5

Modelado del campo de flujo en hidrofuidización

5.1. Resumen

En la hidrofuidización se forma un lecho fluidizado de un líquido altamente turbulento y productos en movimiento y como resultado se obtienen altos coeficientes de transferencia de energía. En el presente capítulo, se usó la dinámica de fluidos computacional (CFD) para estudiar la transferencia de energía y el campo de velocidades. El dominio físico estuvo compuesto por un cilindro de 100 mm de altura por 250 mm de diámetro con un único orificio centrado en su base. Se usó una esfera de 20 mm de diámetro con las propiedades del cobre ubicada a 20 mm del orificio. Una solución acuosa de NaCl fue usada como medio refrigerante. La salida del líquido fue considerada mediante una ranura de 3 mm de altura ubicada en la parte superior de la pared cilíndrica. Para reducir los requerimientos computacionales, se consideró una sección cilíndrica del dominio de 60°. El número de Reynolds estuvo en el rango de $3,7 \times 10^4$ - 11×10^4 . Se usó una malla desestructurada compuesta por tetraedros con capas de prismas cerca de la superficie de la esfera. Para modelar la turbulencia se usó el modelo Shear Stress Transport (SST) de dos parámetros. Los parámetros estudiados fueron el número de Nusselt (Nu), el coeficiente de arrastre (C_D) y el ángulo de separación de la capa límite medido desde el punto de estancamiento. Para la validación del modelo se usaron

datos de la literatura. Los valores más altos de Nu fueron obtenidos en el punto de estancamiento mientras que los valores más bajos se encontraron cerca del punto de separación de la capa límite. Los valores medios del coeficiente de transferencia de energía superficial estuvieron en el rango de 6×10^3 a $15 \times 10^3 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. El ángulo de separación de la capa límite estuvo en el rango de 132° a 138° . El coeficiente de arrastre fue principalmente afectado por la presión. Los valores locales del coeficiente de presión mostraron un mínimo aproximadamente en 35° . Los valores medios del C_D estuvieron en el rango de 0,0135 a 0,0150. El modelado matemático usando CFD es una herramienta poderosa que puede ayudar a ganar un mejor entendimiento de flujo y los procesos de transferencia de energía involucrados en la hidrofuidización y a diseñar equipos apropiadamente.

5.2. Introducción

El conocimiento de cómo el flujo de fluidos sobre los alimentos afecta las transferencias de energía y materia que ocurren durante la congelación por hidrofuidización es muy importante debido a que las mismas están muy influenciadas por los campos de flujo presentes (Peralta *et al.*, 2009).

Existen métodos experimentales y computacionales para estimar cómo el campo de velocidades se comporta alrededor del alimento. Entre los métodos experimentales se encuentran la velocimetría de partículas por imágenes (PIV), la cual consiste en determinar el campo de flujo de un sistema fluyente a través de la medición del movimiento de pequeñas partículas artificiales puestas en el fluido por medios ópticos (Westerweel, 1993; Prasad, 2000; Ferrua y Singh, 2008). Sin embargo, una de las desventajas de esta técnica es que es relativamente costosa (Prasad, 2000), y requiere un acceso óptico al flujo (Ferrua y Singh, 2008). Por otro lado, dentro de las técnicas computacionales, existe la dinámica de fluidos computacional (CFD) que resuelve los balances de las transferencias puestas en juego en el sistema en forma numérica mediante condiciones iniciales y de contorno apropiadas (Versteeg y Malalasekera, 1995).

Los objetivos de este estudio fueron efectuar simulaciones computacionales de la transferencia de energía y el campo de flujo en un sistema de hidrofuidización similar al diseñado y construido en el Capítulo 3 a través de la dinámica de fluidos computacional. Para ello se estudiaron, sobre la superficie de un alimento modelo, variables como el coeficiente local de transferencia de energía superficial, coeficiente

de arrastre y el ángulo de separación de la capa límite medido desde el punto de estancamiento.

5.3. Teoría

5.3.1. Ecuaciones de balance

Las ecuaciones que describen el flujo de los fluidos y la transferencia de energía en un sistema de hidrofuidización son las ecuaciones de momento y energía, las cuales son desarrolladas a partir de leyes de conservación de la física. Las mismas pueden ser escritas de la siguiente forma:

Ecuación de continuidad (conservación de materia):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \underline{v}) = 0 \quad (5.1)$$

El principio de momento lineal (conservación de momento lineal):

$$\rho \frac{D\underline{v}}{Dt} = \rho \underline{g} + \nabla \cdot \underline{\underline{T}} \quad (5.2)$$

El principio de momento angular (conservación de momento angular):

$$\underline{\underline{T}} = \underline{\underline{T}}^+ \quad (5.3)$$

La ecuación de energía térmica (conservación de la energía térmica):

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = -\underline{\nabla} \cdot \underline{q} + \frac{Dp}{Dt} + \underline{\nabla} \underline{v} : \underline{\underline{\tau}} + S_E \quad (5.4)$$

donde ρ es la densidad total, \underline{v} es la velocidad másica promedio, \underline{q} el es vector flujo de energía, $\underline{\underline{T}}$ es el tensor de esfuerzos totales ($\underline{\underline{T}} = -p\underline{I} + \underline{\underline{\tau}}$), $\underline{\underline{T}}^+$ es la transpuesta de $\underline{\underline{T}}$, $\underline{\underline{\tau}}$ es el tensor de esfuerzos viscosos, p es la presión, h es la entalpía por unidad de masa, y S_E es la fuente o sumidero de energía.

5.3.2. Dinámica de fluidos computacional

La dinámica de fluidos computacional es el análisis de sistemas involucrando el flujo de fluidos, la transferencia de energía y fenómenos asociados tales como reacciones químicas, por medio de simulaciones por computadora (Versteeg y Malalasekera, 1995; CFX, 2008). Mediante esta técnica se resuelven las ecuaciones del flujo de fluidos sobre la región de interés, con condiciones especificadas en los contornos de esa región (CFX, 2008).

La CFD es usada por ingenieros y científicos en un amplio rango de aplicaciones industriales y no industriales (Versteeg y Malalasekera, 1995). Las aplicaciones típicas incluyen: industria de procesos (recipientes de mezclado, reactores químicos), servicios de construcción (ventilación de edificios), industria automotriz (modelado de la combustión, aerodinámica de automóviles) y electrónica (transferencia de energía dentro de los paneles de circuitos) (Versteeg y Malalasekera, 1995; Xia y Sun, 2002). Específicamente en el área de los alimentos se

relaciona con operaciones y procesos tales como el mezclado, secado, cocinado, esterilización, enfriamiento, y conservación por frío, debido a que estos procesos dependen del flujo de fluidos (Xia y Sun, 2002; Norton y Sun, 2007).

Los códigos de CFD son desarrollados alrededor de algoritmos numéricos que resuelven ecuaciones diferenciales parciales no lineales que tratan de describir todo el flujo de fluidos, la transferencia de energía y los fenómenos asociados. La obtención de soluciones precisas en CFD requiere una gran cantidad de conocimiento del problema (Norton y Sun, 2007).

Las ventajas de la CFD se listan a continuación (Xia y Sun, 2002):

- Provee un entendimiento detallado de la distribución de flujo, pérdidas de peso, transferencia de energía y materia, separación de partículas, etc. Consecuentemente, todo esto le dará a los encargados de las plantas un mejor y más profundo entendimiento de qué está pasando en un proceso o sistema particular.
- Hace posible evaluar cambios en la geometría con mucho menos tiempo y costos que los que estarían involucrados en ensayos de laboratorio.
- Puede responder muchas preguntas “que pasa si” en tiempos cortos.
- Es capaz de reducir problemas de escalado debido a que los modelos están basados en física fundamental que son independientes de la escala.
- Es particularmente útil en condiciones simuladas donde no es posible tomar mediciones detalladas tales como altas temperaturas en un horno o ambientes peligrosos.

- Debido a que es un análisis y una herramienta de diseño pro-activa, puede mostrar la raíz causal y no sólo el efecto cuando se evalúan problemas de planta.

La CFD puede usar diferentes métodos numéricos para resolver las ecuaciones de balance. Los métodos más usados son los siguientes (Versteeg y Malalasekera, 1995):

Método de diferencias finitas. Este método describe las incógnitas ψ del problema de flujo por medio de puntos de muestreo en los puntos de los nodos de una grilla de líneas co-ordenadas. Para generar las aproximaciones de diferencias finitas de las derivadas de ψ en cada punto de la grilla y sus vecinos inmediatos son utilizadas expansiones truncadas de las series de Taylor. Esas derivadas que aparecen en las ecuaciones de balance son reemplazadas por las diferencias finitas consiguiendo una ecuación algebraica para los valores de ψ en cada punto.

Método de los elementos finitos. El método de los elementos finitos usa funciones por partes (por ejemplo, funciones lineales o cuadráticas) válidas en elementos que describen las variaciones locales de las variables de flujo ψ . La ecuación de balance es satisfecha en forma precisa por la solución exacta de ψ . Si la función por partes aproximada para ψ es sustituida en el balance, aparece una cantidad residual que mide el error con que esta aproximación se acerca a la solución exacta. A continuación estos residuos (errores) son minimizados de alguna forma multiplicándolos por un conjunto de funciones de peso e integrándolas. Como

resultado se obtiene un conjunto de ecuaciones algebraicas para los coeficientes incógnita de las funciones de aproximación.

Métodos espectrales. Los métodos espectrales aproximan las incógnitas por medio de series de Fourier truncadas o series de polinomios de Chebyshev. A diferencia de las diferencias finitas o la aproximación de los elementos finitos, las aproximaciones no son locales pero son válidas para todo el dominio computacional. Nuevamente, las incógnitas en las ecuaciones de balance se reemplazan por series truncadas. Finalmente, los coeficientes asociados a las series de Fourier o Chebyshev pueden ser obtenidos mediante el uso de residuos ponderados, similares a los usados en el método de elementos finitos, o haciendo que la función aproximada coincida con la solución exacta en un número de puntos de la grilla.

5.3.2.1. Etapas que componen la simulación con CFD

Para realizar un análisis en CFD, el analista debe plantear el problema y utilizar el conocimiento científico para expresarlo matemáticamente. Luego el paquete de CFD le dará cuerpo a este conocimiento y expresará el planteo del problema en términos científicos. Finalmente, la computadora llevará a cabo los cálculos dictados por el programa de computadora de la CFD y el analista inspeccionará e interpretará los resultados. En principio, para llevar a cabo una simulación de CFD, existen tres pasos importantes y diferentes: el pre-procesamiento, el procesamiento, y el post-procesamiento. A continuación se examinará brevemente la función de cada una de estas etapas dentro del contexto de un código de CFD ([Versteeg y Malalasekera, 1995](#); [Xia y Sun, 2002](#); [Norton y Sun, 2007](#)).

Pre-procesamiento

Todas las tareas que se llevan a cabo antes de los procesos de resolución numérica se denominan pre-procesamiento. Esta etapa consiste en el ingreso de un problema de flujo de fluidos al programa de CFD por medio de una interfaz amigable al operador y la subsecuente transformación de estos datos ingresados a una forma adecuada para el procesador. Las actividades del usuario en esta etapa involucran:

- Análisis del problema que se está por encarar. En esta etapa el analista debería considerar el problema de flujo y tratar de entender lo más posible acerca del mismo.
- Definición de la geometría de la región de interés para generar el dominio computacional. Esta etapa se lleva a cabo usualmente mediante un programa de diseño asistido por computadora (CAD).
- Generación de una grilla para subdividir el dominio en un número de pequeños y no solapables sub-dominios (Figura 5.1). Aquí se genera una grilla (o malla) de celdas (o volúmenes de control o elementos).
- Selección de los fenómenos físicos y químicos que necesitan ser modelados.
- Definición de las propiedades del fluido.
- Especificación de las condiciones iniciales y de contorno apropiadas sobre las celdas que coinciden o tocan la frontera del dominio.

La solución de un problema de flujo (velocidad, presión, temperatura, etc.) es definida en los nodos dentro de cada celda. La precisión de una solución de CFD está gobernada por el número de celdas en la grilla. En general, cuanto mayor es el

número de celdas en la grilla, mayor es la precisión de la solución. A menudo las mallas no uniformes son mejores: son más finas en las áreas donde ocurren las variaciones más grandes de un punto a otro, y son más gruesas en regiones donde se producen cambios relativamente pequeños. Cabe destacar que el 50% del tiempo que se ocupa en la industria para un proyecto de CFD es consumido por la definición del dominio y la generación de la malla (Versteeg y Malalasekera, 1995).

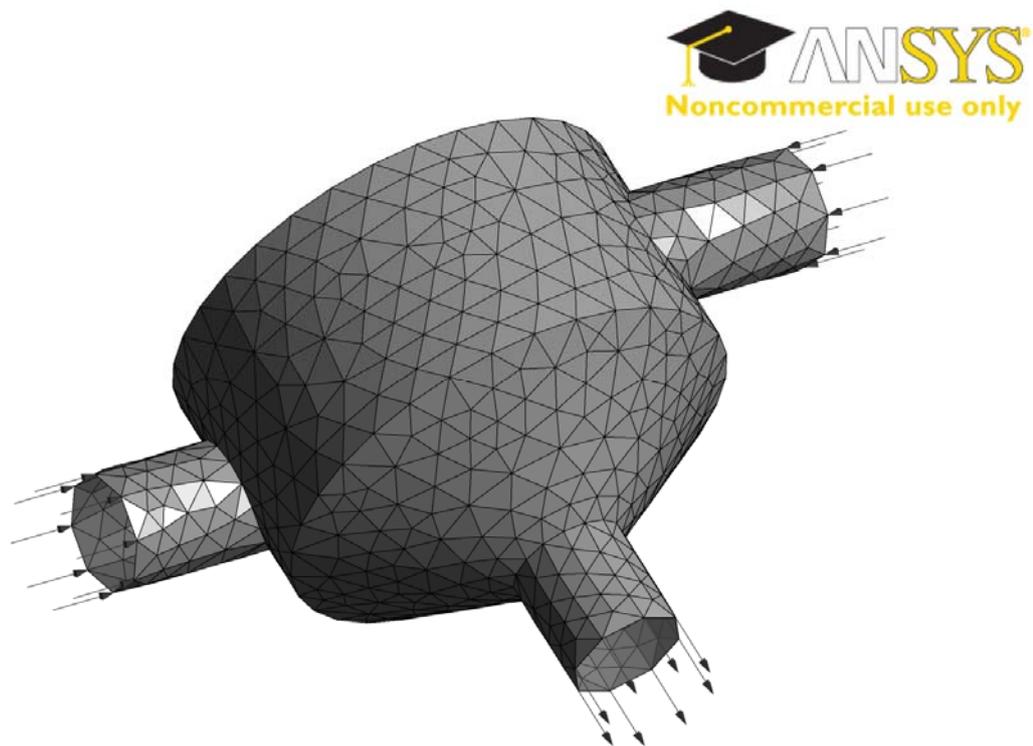


Figura 5.1. Mallado computacional de un equipo de mezclado estático de fluidos mediante elementos tetraédricos. Las flechas indican el sentido de las corrientes de entrada y salida.

Procesamiento o solución

La etapa de procesamiento involucra el uso de una computadora para resolver ecuaciones matemáticas del flujo de fluidos. Aquí, se emplean las técnicas de resolución numérica descritas en la Sección 5.3.2 (Capítulo 5): diferencias finitas, elementos finitos y métodos espectrales. En general, los métodos numéricos que forman la base del solucionador desarrollan los siguientes pasos:

- Aproximación de las variables incógnita por medio de funciones simples.
- Discretización por sustitución de las aproximaciones dentro de las ecuaciones de balance y manipulaciones matemáticas subsecuentes.
- Resolución de las ecuaciones algebraicas resultantes.

Las principales diferencias entre las tres corrientes están asociadas a la forma en que las variables del flujo son aproximadas y con el proceso de discretización.

Post-procesamiento

El programa de post-procesamiento es usado para hacer una evaluación de los datos generados por el análisis de CFD. Cuando el modelo ha sido resuelto, los resultados pueden ser analizados tanto en forma numérica como en forma gráfica. Algunos ejemplos de las características de los post-procesadores son: visualización de la geometría y los volúmenes de control, del campo de vectores mostrando la dirección y la magnitud del flujo, de la variación de las variables escalares a través del dominio, además de animaciones y gráficos en 2-D y 3-D de las variables del dominio.

5.3.2.2. Modelado de la turbulencia

El movimiento turbulento de un fluido es una condición irregular del flujo en la cual varias cantidades muestran una variación aleatoria, en un amplio rango de escalas, en función del tiempo y las coordenadas espaciales y por lo tanto se pueden discernir valores promedios distintivos (Wilcox, 1998).

La turbulencia es un proceso complejo, principalmente debido a que es tridimensional, inestable y consiste de muchas escalas, y puede tener un efecto significativo en las características del flujo. La turbulencia ocurre cuando las fuerzas de inercia en el fluido se vuelven significativas en comparación a las fuerzas viscosas y es caracterizada por un número de Reynolds alto (CFX, 2008).

En principio, las ecuaciones de Navier-Stokes pueden describir tanto los flujos laminares como turbulentos sin la necesidad de información adicional. Sin embargo, los flujos turbulentos a números de Reynolds realistas abarcan un amplio rango de escalas de tiempo y longitudes turbulentas, e involucraría generalmente longitudes de escala mucho menor que la grilla más pequeña de volúmenes finitos que puede ser usada prácticamente en análisis numéricos.

Los modelos turbulentos han sido específicamente desarrollados para tener en cuenta los efectos de la turbulencia sin recurrir a una malla prohibitivamente fina y a una simulación numérica directa. La mayoría de los modelos de turbulencia son modelos estadísticos de turbulencia.

En general, los modelos de turbulencia buscan modificar las ecuaciones originales de Navier-Stokes a través de la introducción de cantidades fluctuantes y promediadas para producir las ecuaciones de Navier-Stokes promediadas (RANS).

Estas ecuaciones representan las cantidades promedio de flujo sólo mientras se modele los efectos de la turbulencia sin la necesidad de resolver las fluctuaciones turbulentas. Mediante las RANS todas las escalas de la turbulencia son modeladas. Los modelos de turbulencia basados en las ecuaciones RANS son modelos estadísticos de turbulencia debidos al procedimiento estadístico de promediación empleado para obtener las ecuaciones. Sin embargo, el procedimiento de promediación introduce términos adicionales incógnitas conteniendo productos de las cantidades fluctuantes, las cuales actúan como tensiones adicionales en el fluido. Estos términos son denominados esfuerzos de Reynolds y son difíciles de determinar directamente.

Promediación de las ecuaciones de balance

Los modelos de turbulencia buscan resolver un conjunto de ecuaciones de transporte modificadas a través de la introducción de componentes promediadas y fluctuantes. Por ejemplo, la velocidad v puede ser dividida en una componente promediada (\bar{v}) y una componente que varía con el tiempo (v'):

$$v = \bar{v} + v' \tag{5.5}$$

donde la componente promediada es:

$$\bar{v} = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} v \, dt \tag{5.6}$$

donde Δt es una escala de tiempo que es grande relativa a las fluctuaciones turbulentas, pero pequeña relativa a la escala de tiempo a la cual las ecuaciones son resueltas.

Sustituyendo estas cantidades promediadas en las ecuaciones de transporte originales y no utilizando la barra para las cantidades promediadas excepto para productos de cantidades fluctuantes de acuerdo a CFX (2008) se tiene:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \underline{v}) = 0 \quad (5.7)$$

$$\frac{\partial \rho \underline{v}}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \underline{v} \underline{v} = -\nabla p + \nabla \cdot \underline{\tau} - \nabla \cdot (\overline{\rho \underline{v}' \underline{v}'}) + \underline{S}_M \quad (5.8)$$

donde \underline{S}_M es una fuente o sumidero de momento y $\underline{\tau}$ es el tensor de esfuerzos viscosos, el cual para un fluido Newtoniano se define como:

$$\underline{\tau} = \mu \left[(\nabla \underline{v}) + (\nabla \underline{v})^+ - \frac{2}{3} \underline{\delta} (\nabla \cdot \underline{v}) \right] \quad (5.9)$$

Las Ecs. (5.7) y (5.8) son las llamadas ecuaciones *Reynolds-averaged Navier-Stokes* (RANS). Estas ecuaciones tienen la misma forma general que las ecuaciones de Navier-Stokes con las velocidades y otras variables de solución representando valores promediados en el tiempo. Para representar los efectos de turbulencia se

suman a las ecuaciones anteriores términos adicionales. Estos esfuerzos de Reynolds ($-\rho \overline{v'v'}$) deben ser modelados para completar la Ec. (5.8).

Por otro lado, para el caso de la ecuación de transferencia de energía (Ec. (5.4)), la ecuación promediada será:

$$\frac{\partial \rho h_{tot}}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \underline{v} h_{tot}) = \nabla \cdot (\alpha \nabla \rho h) - \nabla \cdot (\rho \overline{v' h}) + \nabla \cdot (\underline{v} \cdot \underline{\tau}) + S_E \quad (5.10)$$

donde S_E es una fuente o sumidero de energía y h_{tot} es la entalpía total relacionada con la entalpía estática (h) por:

$$h_{tot} = h + \frac{1}{2} v^2 + k \quad (5.11)$$

y donde k es la energía cinética turbulenta definida como:

$$k = \frac{1}{2} \overline{v'^2} \quad (5.12)$$

En forma similar a la Ec. (5.10), el balance promediado en el tiempo de cualquier cantidad escalar Φ del sistema puede ser escrito como:

$$\frac{\partial \rho \Phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \underline{v} \Phi) = \nabla \cdot (\Gamma \nabla \Phi) - \nabla \cdot (\rho \overline{v' \Phi'}) + S_\Phi \quad (5.13)$$

donde Γ es el coeficiente de difusión y S_Φ es la fuente o sumidero de Φ .

Al desarrollar la operación de la promediación en el tiempo en las ecuaciones anteriores, se pierden todos los detalles concernientes al estado del flujo contenido en las fluctuaciones instantáneas. Como resultado, se obtienen incógnitas adicionales (esfuerzos de Reynolds) en la Ec. (5.8). Similarmente, la Ec. (5.13) posee otras incógnitas en $\overline{v'\Phi'}$. Es por esto que es necesario el planteo de modelos matemáticos que tengan en cuenta los fenómenos de turbulencia y puedan estimar estas cantidades promediadas.

Modelos de viscosidad de remolino

El modelo de viscosidad de remolino sugiere que la turbulencia consiste de pequeños remolinos los cuales están continuamente formándose y disipándose, y en el cual los esfuerzos de Reynolds son asumidos como proporcionales a los gradientes de velocidad medios. Este modelo usa la analogía de Boussinesq, la cual asume que los esfuerzos de Reynolds pueden ser relacionados con los gradientes de velocidad medios y la viscosidad de remolino a través de la hipótesis de gradientes difusivos, de una manera análoga al flujo Newtoniano laminar:

$$-\rho \overline{v'v'} = \mu_t \left[(\nabla v) + (\nabla v)^+ \right] - \frac{2}{3} \underline{\underline{\delta}} (\rho k + \mu_t \nabla \cdot v) \quad (5.14)$$

donde μ_t es la viscosidad de remolino o viscosidad turbulenta y k es la energía cinética turbulenta por unidad de masa.

La ventaja de la hipótesis de Boussinesq es el bajo costo relativo computacional asociado con el cómputo de la viscosidad turbulenta. La desventaja de esta hipótesis es que asume que la μ_t es una cantidad escalar isotrópica, lo cual no es estrictamente cierto (CFX, 2008).

El transporte de propiedades escalares, de manera análoga, es tomado como proporcional al gradiente del valor medio de la cantidad transportada:

$$-\rho \overline{v' \Phi'} = \Gamma_t \nabla \Phi \quad (5.15)$$

donde Γ_t es la difusividad turbulenta o de remolino. Esta cantidad también puede ser escrita en términos del número de Prandtl turbulento:

$$\Gamma_t = \frac{\mu_t}{Pr_t} \quad (5.16)$$

Finalmente μ_t , se puede calcular en términos de la escala de velocidad turbulenta y de la escala de longitud turbulenta. Estas magnitudes se calculan a través de los modelos de turbulencia.

5.3.2.3. Modelos de turbulencia

Dentro de los modelos de viscosidad de remolino o turbulenta se encuentran: modelos de ningún (o cero) parámetro (por ejemplo, Modelo de la ecuación cero), modelos de un parámetro (por ejemplo, Modelo de Spallart-Almaras) y modelos de dos parámetros (por ejemplo, modelo $k-\varepsilon$ y sus variantes, modelo $k-\omega$ y sus

variantes). Los modelos de cero parámetro son los más sencillos y fáciles de implementar debido a que no resuelven ninguna ecuación de transporte adicional. En los modelos de uno y dos parámetros, se resuelven ecuaciones adicionales de transporte para cada parámetro de turbulencia (Fluent, 2008).

El modelo $k-\varepsilon$ es un modelo semi-empírico y su planteo deriva de consideraciones fenomenológicas y empíricas. Sus principales ventajas son la robustez, economía y precisión razonable para un amplio rango de flujos turbulentos. Este modelo se basa en ecuaciones de transporte que modelan la energía cinética y la velocidad de disipación (ε). En la derivación de este modelo, las suposiciones fueron que el flujo es totalmente turbulento y que los efectos de la viscosidad molecular son despreciables (Fluent, 2008).

Por otro lado, el modelo $k-\omega$ es un modelo empírico basado en las ecuaciones de transporte que modelan la energía cinética turbulenta y la velocidad de disipación específica ($\omega = \varepsilon/k$). Este modelo incorpora modificaciones para efectos de bajos números de Reynolds, compresibilidad, entre otras. Además, predice la velocidad de disipación del flujo de corte libre (*free shear flow spreading rates*) en estelas lejanas, capas de mezclado y jets planos, redondos y radiales (Wilcox, 1998; Fluent, 2008).

El modelo $k-\omega$ SST ha sido desarrollado para asociar la robustez y precisión de la formulación del modelo $k-\omega$ en la región cercana a una pared con la independencia del flujo libre del modelo $k-\varepsilon$ en zonas alejadas a la pared. Esto lo hace muy bueno para predecir: flujos con gradientes de presión adversos (lugar y cantidad de separación del flujo), flujo sobre alas y ondas de choque transónicas (CFX, 2008).

5.3.2.4. Método de los volúmenes finitos

El método de los volúmenes finitos fue originalmente desarrollado como una formulación especial de las diferencias finitas. El algoritmo numérico consiste de los siguientes pasos ([Versteeg y Malalasekera, 1995](#)):

- Integración de las ecuaciones de balance del flujo de fluidos sobre todos los volúmenes de control en la región de interés. Esto es equivalente a aplicar la ley básica de conservación a cada volumen de control.
- Estas ecuaciones integrales son convertidas en un sistema de ecuaciones algebraicas a través de la generación de un conjunto de aproximaciones de los términos en las ecuaciones integradas.
- Solución de las ecuaciones algebraicas por un método iterativo.

El primer paso de integración de las ecuaciones de balance distingue el método de los volúmenes finitos del resto de los métodos usados en CFD. La conservación de las variables de interés en cada uno de los volúmenes finitos hace que exista una relación clara entre el algoritmo numérico y el principio físico de conservación subyacente. Esta característica es una de las principales atracciones de este método y hace más fácil su entendimiento. La conservación de una variable general de flujo ψ dentro de un volumen de control finito puede ser expresada como un balance entre varios procesos tendiendo a incrementarla o disminuirla. Es decir:

$$\begin{aligned}
 \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de cambio de} \\ \psi \text{ en el volumen de} \\ \text{control respecto al tiempo} \end{array} \right] &= \left[\begin{array}{l} \text{Flujo neto de } \psi \text{ debido} \\ \text{a convección dentro} \\ \text{del volumen de control} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Flujo neto de } \psi \text{ debido} \\ \text{a difusión dentro} \\ \text{del volumen de control} \end{array} \right] \\
 &+ \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad neta de} \\ \text{creación de } \psi \text{ dentro} \\ \text{del volumen de control} \end{array} \right]
 \end{aligned}$$

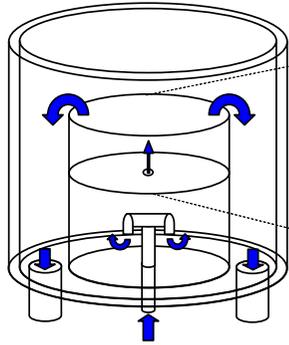
5.4. Materiales y métodos

Para la resolución (pre-procesamiento, procesamiento y post-procesamiento) de las ecuaciones de balance de energía y momento en el fluido se usó el paquete ANSYS-CFX 11.0 (Service Pack 1) (ANSYS Inc., Canonsburg, USA). El dominio computacional y el mallado del mismo se efectuaron por medio del paquete ANSYS-ICEM-CFD 11.0 (Service Pack 1) (ANSYS Inc., Canonsburg, USA).

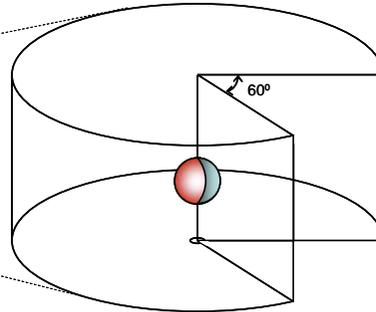
5.4.1. Dominio computacional y condiciones de contorno

El dominio computacional incluyendo las condiciones de contorno usadas se muestran en la Figura 5.2. El dominio físico consta de un cilindro de 100 mm de altura y 250 mm de diámetro con un único orificio de 3 mm de diámetro ubicado en el centro de su base. Se utilizó una única esfera de 20 mm de diámetro ubicada colinealmente a 20 mm de distancia del orificio. En la Figura 5.2 puede observarse que el dominio computacional resultó de considerar una sección cilíndrica de 60° del dominio físico para reducir los requerimientos computacionales. La salida del líquido del dominio fue una ranura de 3 mm de altura ubicada en la parte superior de la pared cilíndrica.

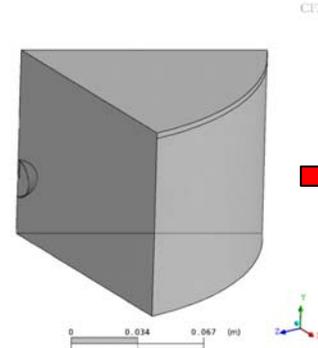
Equipo de hidrofuidización



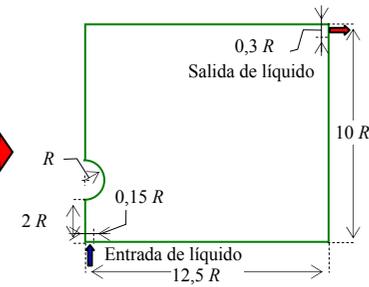
Tanque de experimentación



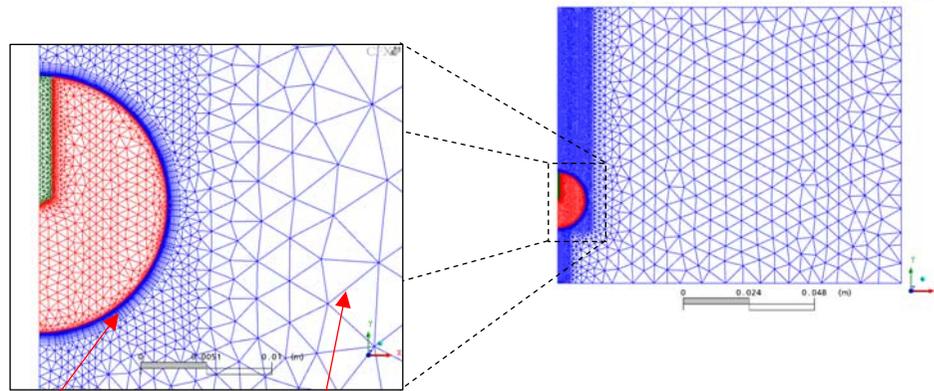
Dominio computacional



Dimensiones del dominio



Detalle de la malla



Prismas (25 capas)

Tetraedros

Condiciones iniciales y de contorno

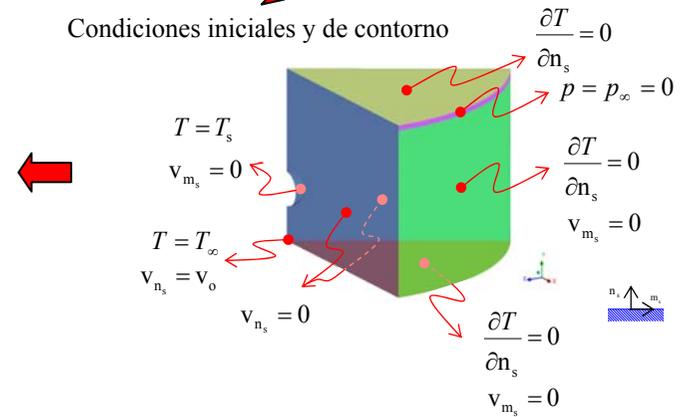


Figura 5.2. Detalle de los pasos seguidos para obtener el mallado del dominio computacional en el sistema de hidrofuidización.

Para la discretización del dominio computacional se utilizó una malla desestructurada compuesta por tetraedros con capas de prismas cerca de la superficie de la esfera (Figura 5.2). Para mejorar la predicción de los parámetros estudiados, se usaron elementos más pequeños en la zona del jet, la capa límite y la estela formada detrás de la esfera, y elementos más grandes en el seno del recipiente cilíndrico.

Las condiciones de iniciales y de contorno son mostradas en la Figura 5.2. Los parámetros del sistema para completar el modelo matemático se resumen en la Tabla 5.1. Cabe aclarar que se utilizaron las propiedades termofísicas de una solución de NaCl de $0,231 \text{ kg kg}^{-1}$ para el fluido usado como medio refrigerante.

De acuerdo a las velocidades resumidas en la Tabla 5.1, el rango de Re usado en las simulaciones fue de $3,7 \times 10^4 - 11 \times 10^4$. Además, se supuso un perfil plano para la salida del fluido en el orificio. Las paredes sólidas con excepción de la superficie de la esfera fueron consideradas adiabáticas.

Las simulaciones fueron efectuadas con una computadora con procesador Intel Pentium 4 (HT) de 3,2 GHz con 1 Gb de memoria RAM (533 MHz, dual channel).

Tabla 5.1. Parámetros y condiciones usadas en las simulaciones.

Parámetro	Valor	Fuente
T_{0f} [K]	268,15 (-5°C)	Asumido
T_{0c} [K]	313,15 (40°C)	Asumido
v_0 [m s ⁻¹]	2,36, 3,54, 4,72, 5,89, 7,07	Asumido
Cp_c [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	384	Perry <i>et al.</i> (1997)
k_c [W m ⁻¹ K ⁻¹]	386	Perry <i>et al.</i> (1997)
ρ_c [kg m ⁻³]	8860	Perry <i>et al.</i> (1997)
Cp_f [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	$0,89496(T_f - 273,15) + 3339$	Ajustado ^a
k_f [W m ⁻¹ K ⁻¹]	$1,59936 \times 10^{-3}(T_f - 273,15) + 0,544$	Ajustado ^a
ρ_f [kg m ⁻³]	$-0,45972(T_f - 273,15) + 1181,8$	Ajustado ^a
p_∞ [Pa]	0	Asumido

a: Lugo *et al.* (2002) y Capítulo 2 para $w = 0,231$ kg kg⁻¹.

5.4.2. Ecuaciones de balance

Para el modelado del campo de flujo y la transferencia de energía en el sistema se usaron los balances de masa (ecuación de continuidad, Ecs. (5.1) y (5.7)), las ecuaciones de Navier-Stokes, debido a que se supuso que el refrigerante se comporta como un fluido Newtoniano (Ec. (5.8)) y la ecuación de balance de energía térmica (Ec. (5.10)).

5.4.3. Modelo $k-\omega$ Shear Stress Transport (SST)

Para el modelado del efecto de la turbulencia sobre las ecuaciones de balance se usó el modelo de dos parámetros $k-\omega$ Shear Stress Transport (SST) (Wilcox, 1998; CFX, 2008; Fluent, 2008) debido a que es uno de los que mejor predice flujos sobre superficies curvas y separación de la capa límite (Olsson *et al.*, 2004; CFX, 2008).

5.4.4. Transferencia de energía superficial

Para caracterizar la transferencia de energía que se lleva a cabo en la superficie de la esfera, se calculó el número de Nusselt (Nu) local para $0^\circ < \varphi < 180^\circ$. Además, se calcularon los valores promedio del Nu en todas las simulaciones teniendo en cuenta la siguiente ecuación (Apéndice D, Sección D.1) (Clift *et al.*, 1978):

$$\text{Nu} = \int_A \text{Nu}(\varphi) dA = \frac{1}{2} \int_0^\pi \text{Nu}(\varphi) \text{sen}(\varphi) d\varphi \quad (5.17)$$

5.4.5. Coeficiente de arrastre

El coeficiente de arrastre (C_D) local se define como (Bird *et al.*, 1960):

$$C_D(\varphi) = \frac{T_w(\varphi)}{\frac{1}{2} \rho v_0^2} \quad (5.18)$$

donde T_w es el esfuerzo total sobre una superficie, v_0 es la velocidad promedio del fluido en el orificio y ρ es la densidad del fluido. T_w puede ser calculado como (Bird *et al.*, 1960):

$$T_w(\varphi) = \tau_w(\varphi) + p(\varphi) \quad (5.19)$$

donde τ_w es el esfuerzo tangencial a una superficie y p es la presión (esfuerzo normal a una superficie). Por lo tanto la Ec. (5.18) queda:

$$C_D(\varphi) = C_f(\varphi) + C_p(\varphi) \quad (5.20)$$

donde C_f es el coeficiente de fricción y C_p es el coeficiente de presión y se definen como (Vil'gel'mi, 1969; Neve *et al.*, 1981; Lee *et al.*, 1997):

$$C_f(\varphi) = \frac{\tau_w(\varphi)}{\frac{1}{2} \rho v_0^2} \quad (5.21)$$

$$C_p(\varphi) = \frac{p(\varphi)}{\frac{1}{2} \rho v_0^2} \quad (5.22)$$

Para obtener los valores de C_D , C_f y C_p medios sobre una superficie es necesario integrar las Ecs. (5.21) y (5.22) en $0^\circ < \varphi < 180^\circ$. En este caso (Apéndice D, Secciones D.2 y D.3):

$$C_f = \int_A C_f(\varphi) dA = \frac{1}{2} \int_0^\pi C_f(\varphi) \sin^2(\varphi) d\varphi \quad (5.23)$$

$$C_p = \int_A C_p(\varphi) dA = \int_0^\pi C_p(\varphi) \sin(2\varphi) d\varphi \quad (5.24)$$

5.4.6. Separación de la capa límite

Para estimar el ángulo de separación (φ_s) de la capa límite se tuvo en cuenta el cambio de signo de la vorticidad calculada en la dirección z sobre la superficie de la esfera (Clift *et al.*, 1978; Dhole *et al.*, 2006). La vorticidad sobre la pared de la esfera puede ser definida en coordenadas cartesianas como:

$$\omega_z = \left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_w - \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_w \quad (5.25)$$

Por lo tanto, el ángulo de separación está dado por la condición:

$$\omega_z = 0 \quad (5.26)$$

5.5. Resultados y discusión

5.5.1. Validación

Como primer paso para la implementación de un modelo numérico, es necesario efectuar un proceso de validación del mismo. En general, los modelos numéricos se validan a partir de dos procedimientos: 1) independencia de la malla y 2) validación de los resultados numéricos por medio de valores experimentales propios o de la bibliografía. En la independencia de malla, se trata de utilizar una discretización del dominio lo más grande posible de manera que sin perder la precisión en los resultados, se use la menor cantidad de recursos computacionales. Por otra parte, al proponer un modelo matemático se realizan suposiciones para hacerlo resoluble en forma relativamente simple. Entonces, para verificar que estas suposiciones son correctas, se puede comparar los resultados calculados con los correspondientes datos experimentales.

Debido a que se usó un modelo de turbulencia tipo $k-\omega$ el tratamiento de pared es automático. Es decir, no se usan funciones escalables de pared. Para que estos modelos puedan estimar en forma precisa los gradientes de velocidad y temperatura que se producen dentro de la capa límite es necesario que se cumpla que $y^+ < 2$ (CFX, 2008). Es decir, que por lo menos haya una capa de elementos dentro de la subcapa laminar de la capa límite sobre la superficie. Por lo tanto, para este caso fue necesario verificar que los valores de y^+ para todas las simulaciones fueran menores que 2.

5.5.1.1. Independencia de la malla

En la Figura 5.3 se observa los valores de Nu y Cp locales para diferentes mallados del dominio. Se probaron 2 tipos de mallado con diferente número de elementos: 1) combinación de tetraedros y prismas en la capa límite, y 2) sólo tetraedros. En base a los perfiles de Cp puede observarse que la estabilidad en los valores predichos se consigue con una malla de 622886 tetraedros y sin prismas en la capa límite. Sin embargo, al comparar los resultados de Nu, se concluye que la malla óptima es una combinación de 440391 tetraedros y 80520 prismas en la capa límite.

En la Tabla 5.2 se muestra cómo se llega a la misma conclusión, en este caso analizando φ_s .

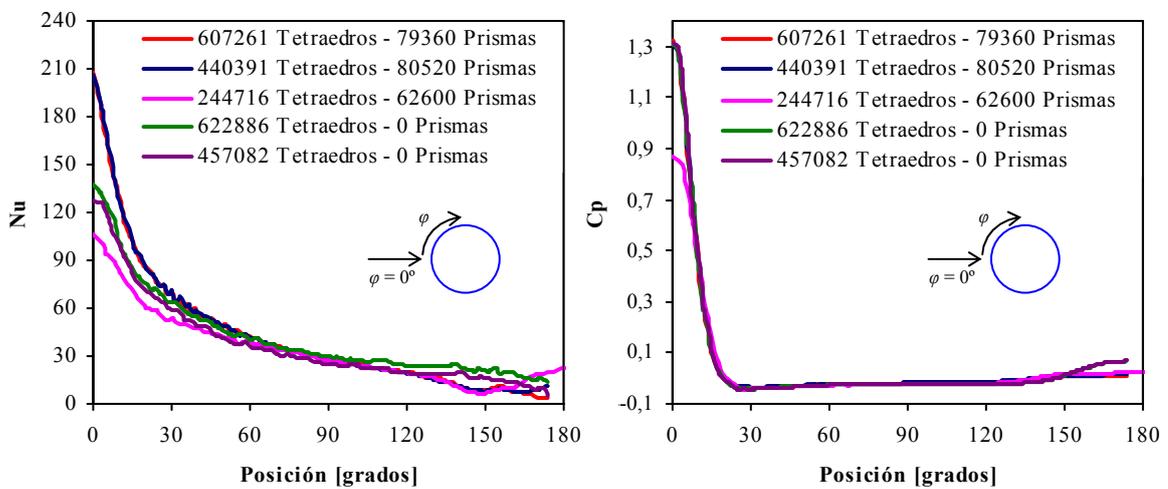


Figura 5.3. Valores de Nu y Cp para diferentes mallas.

Tabla 5.2. Ángulos de separación de la capa límite.

Tetraedros	Prismas	Ángulo de separación (φ_s) [grados]
607261	79360	142,4
440391	80520	142,5
244716	62600	141,9
622886	0	127,0
457082	0	128,0

5.5.1.2. Validación del modelo matemático

En la Figura 5.4 se observa la validación del modelo numérico con datos experimentales para una esfera obtenidos por Lee *et al.* (1997). En la misma se muestra que la simulación predice muy bien los datos experimentales de Nu con un error promedio porcentual de predicción de 6,5%.

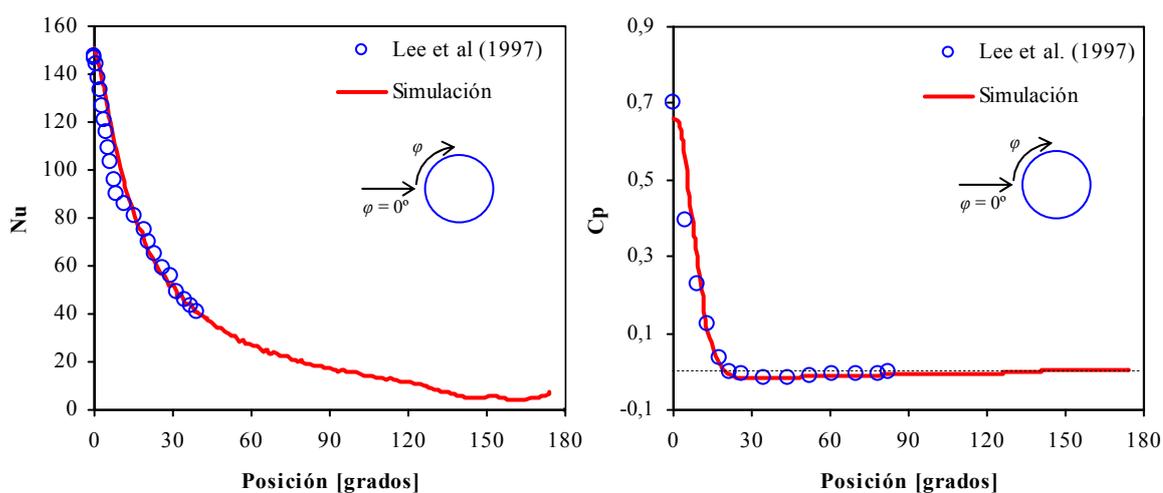


Figura 5.4. Validación del modelo de CFX con datos experimentales de Nu y Cp obtenidos de la bibliografía.

5.5.1.3. Verificación del y^+

En la Figura 5.5 se observa los perfiles de y^+ para los Re estudiados. En la misma se muestra que para la mayoría de las posiciones y los Re, este parámetro se encontró por debajo de 1. Solamente, para $Re = 110000$ y $5^\circ < \varphi < 19^\circ$, y^+ fue mayor a 1, llegando a un máximo de 1,1. Esto asegura que por lo menos exista una capa de prismas dentro de la subcapa laminar de la capa límite sobre la superficie de la esfera.

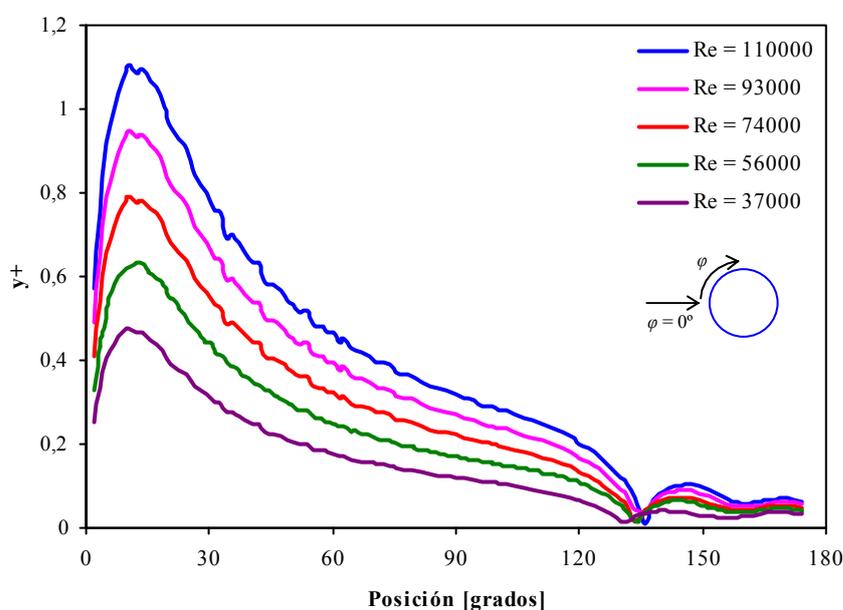


Figura 5.5. Valores de y^+ locales para diferentes Re.

5.5.2. Transferencia de energía sobre la superficie de la esfera

En la Figura 5.6 se observan los perfiles de Nu locales sobre la superficie de la esfera en función de la posición medida desde el punto de estancamiento para diferentes Re. En la misma se observa que los valores más altos de Nu fueron

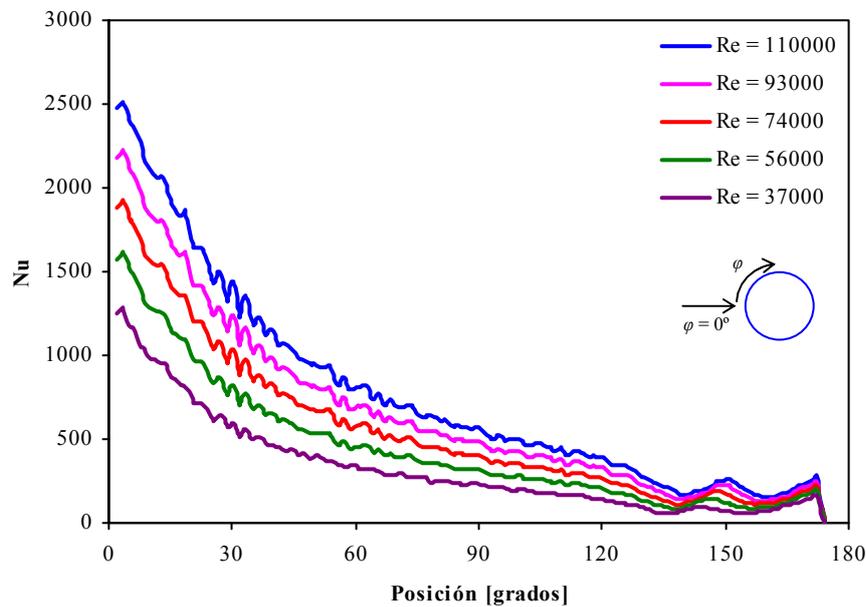


Figura 5.6. Valores de Nu locales para diferentes Re.

obtenidos en las cercanías del punto de estancamiento ($\varphi = 0^\circ$) y los valores más bajos se encontraron cerca de la separación de la capa límite. Además, los valores promediados en la superficie de los coeficientes de transferencia de energía peliculares estuvieron en el rango de 6×10^3 a $15 \times 10^3 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

5.5.3. Coeficiente de arrastre

En la Figura 5.7 se observan los perfiles de C_p y C_f locales sobre la superficie de la esfera en función de la posición medida desde el punto de estancamiento para diferentes Re. En la misma se observa que los valores de C_p mostraron un mínimo aproximadamente en 35° .

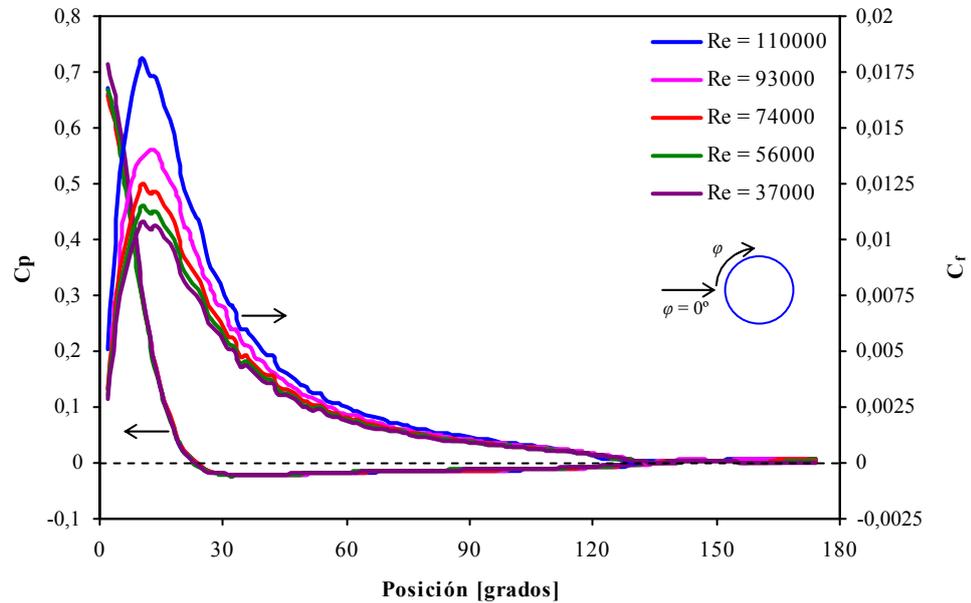


Figura 5.7. Valores de Cp y Cf locales para diferentes Re.

5.5.4. Separación de la capa límite

En la Figura 5.8 se observan los perfiles de la vorticidad calculada en dirección z sobre la superficie de la esfera en función de la posición medida desde el punto de estancamiento para diferentes Re.

En la Tabla 5.3 se muestran los ángulos de separación de la capa límite, calculados mediante las Ecs. (5.25) y (5.26). En la misma se observa que la separación de la capa límite se encuentra en la parte posterior de la esfera ($\varphi > 90^\circ$) y aumenta con un aumento del Re. Este comportamiento es muy diferente al esperado para un sistema en donde la esfera se encuentra inmersa en un flujo potencial libre (en donde no existe jet). En ese sistema, φ_s , varía de 83° a 81° para $Re = 3,7 \times 10^4$ y $Re = 11 \times 10^4$, respectivamente (Clift *et al.*, 1978).

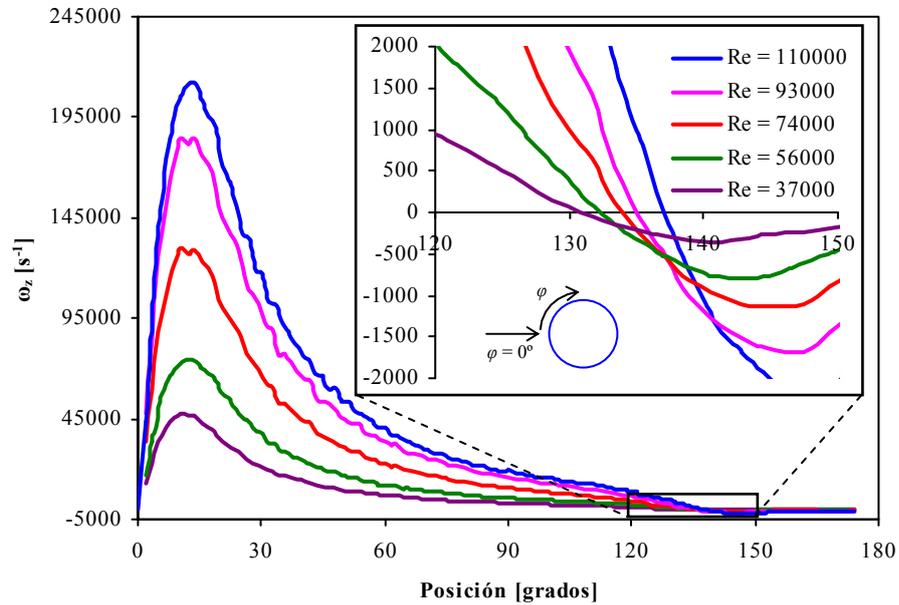


Figura 5.8. Vorticidad en dirección z usada para indicar la separación de la capa límite para diferentes Re.

Tabla 5.3. Ángulos de separación obtenidos para los Re estudiados.

Re	Ángulo de separación (φ_s) [grados]
37000	132,0
56000	133,7
74000	135,1
93000	136,1
110000	137,4

5.5.5. Campo de flujo

En la Figura 5.9 y la Figura 5.10 se presentan un campo de velocidades y sus correspondientes líneas de corriente para $v_0 = 2,34 \text{ m s}^{-1}$ ($Re = 3,7 \times 10^4$), respectivamente. En el campo de velocidades se observa cómo el jet incide sobre la superficie de esfera en una región de $\varphi < 20^\circ$. Luego de que el fluido alcanza el punto de estancamiento, el flujo se acelera y sigue la curvatura de la esfera hasta el punto de separación de la capa límite. En la Figura 5.10, puede observarse un flujo revertido luego de la separación de la capa límite. Luego de este punto, el fluido alcanza la superficie del fluido y parte de éste recircula a través del dominio de regreso hacia la esfera.

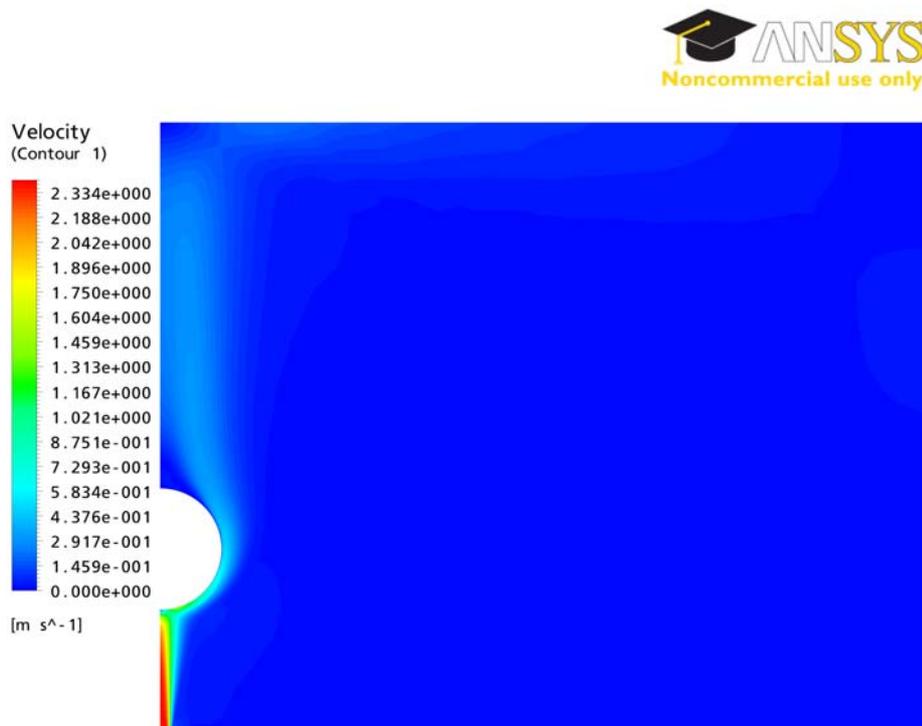


Figura 5.9. Campo de velocidades dentro del dominio para una $v_0 = 2,34 \text{ m s}^{-1}$.

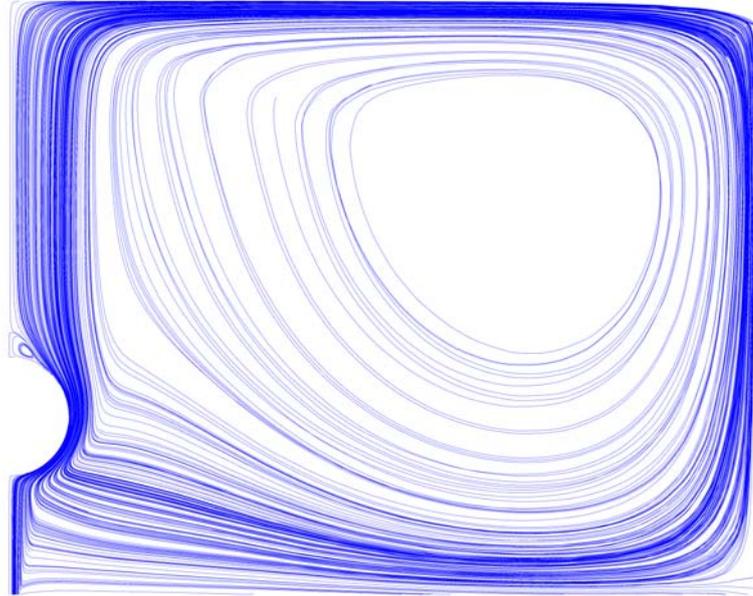


Figura 5.10. Líneas de corriente en el dominio para una $v_0 = 2,34 \text{ m s}^{-1}$.

5.6. Conclusiones

El modelado matemático usando CFD es una herramienta poderosa que puede ayudar a ganar un mejor entendimiento acerca del flujo y de los procesos de transferencia de energía involucrados en la hidrofuidización y a diseñar equipos apropiadamente.

5.7. Nomenclatura

- A Área [m^2]
- C_D Coeficiente de arrastre definido en la Ec. (5.18) [-]
- C_f Coeficiente de fricción definido en la Ec. (5.21) [-]
- C_p Coeficiente de presión definido en la Ec. (5.22) [-]

C_p	Calor específico [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]
D	Diámetro de la esfera [m]
h	Entalpía por unidad de masa [J kg^{-1}]
h_c	Coefficiente de transferencia de energía superficial [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$]
k	Conductividad térmica [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$] y energía cinética turbulenta por unidad de masa [$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$]
Nu	Número de Nusselt ($h_c D k_f^{-1}$) [-]
p	Presión [Pa]
\underline{q}	Vector flujo de energía [W m^{-2}]
R	Radio de la esfera [m]
Re	Número de Reynolds ($\rho D v_0 \mu^{-1}$) [-]
S_E	Fuente o sumidero de energía [W m^{-3}]
\underline{S}_M	Fuente o sumidero de momento [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-2}$]
S_Φ	Fuente o sumidero de la cantidad escalar Φ
T	Temperatura [K]
t	Tiempo [s]
$\underline{\underline{T}}$	Tensor de esfuerzos totales [Pa]
u	Magnitud del vector velocidad \underline{v} en dirección x [m s^{-1}]
v	Magnitud del vector velocidad \underline{v} [m s^{-1}]
v	Magnitud del vector velocidad \underline{v} en dirección y [m s^{-1}]
\underline{v}	Vector de velocidad [m s^{-1}]
v'	Magnitud fluctuante del vector velocidad \underline{v} [m s^{-1}]

\bar{v}	Magnitud promediada, con la Ec. (5.6), del vector velocidad \underline{v} [m s^{-1}]
w	Fracción másica [kg kg^{-1}]

Símbolos griegos

α	Difusividad térmica [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
Γ	Coefficiente de difusión [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
$\underline{\underline{\delta}}$	Función delta de Kronecker
μ	Viscosidad dinámica molecular [$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$]
μ_t	Viscosidad dinámica de remolino [$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$]
ρ	Densidad [kg m^{-3}]
$\underline{\underline{\tau}}$	Tensor de esfuerzos viscosos [Pa]
Φ	Parámetro escalar arbitrario
φ	Ángulo medido desde el punto de estancamiento [grados]
ω_z	Vorticidad sobre la pared en dirección z [s^{-1}]

Superíndices/Subíndices

∞	Evaluated corriente abajo/salida
0	Tiempo inicial o en el orificio
c	Cobre
f	Fluido
s	Separación
w	Evaluated sobre la pared

5.8. Bibliografía

- Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N. 1960. Transport phenomena. John Wiley & Sons. New York, NY.
- CFX. 2008. Ansys-CFX theory solver guide. Ansys Inc. Canonsburg, PA.
- Clift, R., Grace, J. R., Weber, M. E. 1978. Bubbles, drops, and particles. Academic Press. New York, NY.
- Dhole, S. D., Chhabra, R. P., Eswaran, V. 2006. A numerical study on the forced convection heat transfer from an isothermal and isoflux sphere in the steady symmetric flow regime. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49(5-6), 984–994.
- Ferrua, M. J., Singh, R. P. 2008. A nonintrusive flow measurement technique to validate the simulated laminar fluid flow in a packed container with vented walls. *International Journal of Refrigeration* 31(2), 242–255.
- Fluent. 2008. Ansys-Fluent user's guide. Ansys Inc. Canonsburg, PA.
- Lee, D. H., Chung, Y. S., Kim, D. S. 1997. Turbulent flow and heat transfer measurements on a curved surface with a fully developed round impinging jet. *International Journal of Heat and Fluid Flow* 18, 160–169.
- Lugo, R., Fournaison, L., Chourot, J. -M., Guilpart, J. 2002. An excess function method to model the thermophysical properties of one-phase secondary refrigerants. *International Journal of Refrigeration* 25, 916–923.
- Neve, R. S., Nelson, R., Kotsiopoulos, P. 1981. The drag force on spheres in thin jets. *Journal of Fluid Mechanics* 107, 521–531.

- Norton, T., Sun, D. -W. 2007. An overview of CFD applications in the food industry. En: *Computational Fluid Dynamics in Food Processing*. Sun, D. -W. (Ed.). CRC Press. Boca Raton, FL.
- Olsson, E. E. M., Ahrné, L. M., Trägårdh, A. C. 2004. Heat transfer from a slot air jet impinging on a circular cylinder. *Journal of Food Engineering* 63, 393–401.
- Peralta, J. M., Rubiolo, A. C., Zorrilla, S. E. 2009. Design and construction of a hydrofluidization system. Study of the heat transfer on a stationary sphere. *Journal of Food Engineering* 90(3), 358–364.
- Perry, R. H., Green, D. W., Maloney, J. O. 1997. *Perry's chemical engineers' handbook* (7th Ed.). McGraw-Hill. New York, NY.
- Prasad, A. K. 2000. Particle image velocimetry. *Current Science* 79(1), 51–60.
- Versteeg, H. K., Malalasekera, W. 1995. *An introduction to computational fluid dynamics. The finite volume method*. Longman Scientific & Technical. Essex. United Kingdom.
- Vil'gel'mi, T. A. 1969. Jet flow around a sphere. *Zhurnal Prikladnoi Mekhaniki i Tekhnicheskoi Fiziki* 10(5), 76–80.
- Westerweel, J. 1993. *Digital particle image velocimetry. Theory and application*. Ph.D. Thesis. Technische Universiteit Delft. The Netherlands.
- Wilcox, D. C. 1998. *Turbulence modeling for CFD* (2nd Ed.). DCW Industries Inc. La Cañada, CA.
- Xia, B., Sun, D. -W. 2002. Applications of computational fluid dynamics (CFD) in the food industry: a review. *Computers and Electronics in Agriculture* 34, 5–24.

Capítulo 6

Modelado matemático combinado considerando el alimento y el refrigerante

Capítulo 6

Modelado matemático combinado entre el alimento y el refrigerante

6.1. Resumen

El objetivo del presente estudio fue plantear y validar experimentalmente un modelo matemático para estimar las transferencias de energía y materia combinadas entre un alimento (Capítulo 4) y el medio refrigerante líquido en un sistema de hidrofuidización teniendo en cuenta el campo de flujo existente en el refrigerante (Capítulo 5). Para ello se usó el coeficiente de transferencia de energía superficial (h_c) en función de la posición sobre la superficie del alimento como parámetro de combinación entre el modelado interno y externo. Para la validación del modelo planteado se usaron esferas de papa estáticas de 2 cm de diámetro, las cuales fueron congeladas en un equipo de hidrofuidización mediante el uso de una solución acuosa de NaCl como refrigerante. Las esferas fueron ubicadas colinealmente a un único orificio generador del jet de líquido. Se usaron distintas condiciones de temperatura (-10 y -15°C), caudal (1 y 3 L min⁻¹) y separación entre la esfera y el orificio (1 y 5 cm). El modelo matemático se completó con las propiedades físicas características del sistema en estudio. Se determinó la ganancia global de soluto y la temperatura en el centro geométrico de las esferas para diferentes tiempos. Los valores teóricos tuvieron un buen ajuste a los datos experimentales de temperatura central y

Capítulo 6 - Modelado matemático combinado entre el alimento y el refrigerante

concentración global de NaCl para todas las condiciones estudiadas. El modelado del campo de flujo permitió predecir los cambios en las transferencias de energía y materia superficiales para las condiciones estudiadas.

6.2. Introducción

El modelado matemático del flujo externo a la capa límite, del flujo de capa límite y de la transferencia de energía convectiva alrededor de un objeto junto con la transferencia de energía dentro del mismo (denominado “problema conjugado”), es difícil. Por lo tanto, en la mayoría de los trabajos de la bibliografía se supone un coeficiente de transferencia de energía externo en forma empírica o se trata de determinar experimentalmente (Sarkar y Singh, 2004).

La “transferencia conjugada” o “problema conjugado” se refiere a los procesos de transferencia de energía y/o materia que involucran una interacción de la conducción/difusión en el interior del cuerpo sólido y la convección desde la superficie de este cuerpo sólido hacia el fluido que lo rodea (Stein *et al.*, 2002; Jahangeer *et al.*, 2007). Es decir, en los problemas conjugados los gradientes de la cantidad que se desea estimar no pueden ser despreciados en ambas fases (Juncu, 2006).

En la bibliografía existen muy pocos trabajos que efectúen un modelado conjugado de las transferencias de energía y materia de un sistema completo alimento-fluido en procesos de refrigeración (Dirita *et al.*, 2007; Ferrua y Singh, 2009) y/o congelación (Ho, 2004; Sarkar y Singh, 2004) de alimentos. Por otro lado, estos trabajos estudian sistemas de refrigeración y/o congelación usando aire como medio refrigerante y por lo tanto, en general, estudiando más en detalle la transferencia de energía que la transferencia de materia.

Para los procesos de refrigeración y/o congelación de alimentos en donde el medio refrigerante es un líquido (refrigeración y/o congelación de alimentos por inmersión e hidrofuidización), no se encuentra en la bibliografía estudios que planteen las transferencias conjugadas de energía y materia entre el alimento y el refrigerante. Cabe aclarar, que en estos sistemas el estudio de la transferencia de materia, se vuelve más importante que en los sistemas que usan aire como refrigerante. Esto es debido a la transferencia de solutos desde y hacia el alimento que tiene lugar en los procesos que usan un líquido como medio refrigerante (Lucas y Raoult-Wack, 1998).

Una primera aproximación al modelado conjugado de las transferencias de energía y materia, es suponer que el período transiente de la transferencia de momento es mucho más rápido que los correspondientes a energía y materia (Sarkar y Singh, 2004). Por lo tanto, se pueden desacoplar esas transferencias sin cometer un error apreciable. Es decir, una vez que ha sido modelada la transferencia de momento y que se obtienen los perfiles de velocidad, se pueden usar estos para el modelado de las transferencias de energía y materia. Por otro lado, se debe tener en cuenta que el coeficiente de transferencia de energía superficial (h_c) depende de la posición sobre la superficie y del tiempo. Sarkar y Singh (2004), estudiando la congelación de tilosa mediante un jet de aire a -18°C encontraron que el h_c varió en el tiempo, desde un 3,4% en el punto de estancamiento hasta un 7,2% en la zona más alejada al punto de estancamiento, al cabo de una hora de proceso. Por lo tanto, se puede usar un modelado desacoplado entre momento y energía y suponer que el h_c no incidirá

apreciablemente sobre los campos de temperatura y materia dentro del alimento durante el proceso de congelación.

El objetivo del presente estudio fue plantear y validar experimentalmente un modelo matemático para estimar las transferencias de energía y materia combinadas entre un alimento (Capítulo 4) y el medio refrigerante líquido en un sistema de hidrofuidización teniendo en cuenta el campo de flujo existente en el refrigerante (Capítulo 5).

6.3. Materiales y métodos

En el presente capítulo se usó un alimento con geometría esférica para desarrollar el modelado matemático y las corridas experimentales. Esto es debido a que esta geometría permite reducir el número de corridas tanto numéricas como experimentales porque posee una única superficie de transferencia de energía y materia con el medio refrigerante.

6.3.1. Modelado matemático en el alimento

6.3.1.1. Modelo matemático y condiciones de contorno e inicial

Las transferencias de energía y materia que tienen lugar en el interior del alimento fueron modeladas matemáticamente por medio del modelo planteado en las Ecs. (4.35) a (4.38) (Capítulo 4). Se usaron las condiciones de contorno e inicial que se plantearon en la Sección 4.3.2 (Capítulo 4). En la Tabla 6.1 se resumen las ecuaciones de transferencia de energía y materia junto con sus correspondientes

Tabla 6.1. Resumen de las ecuaciones que se utilizaron para modelar las transferencias de energía y materia en 3-D en las muestras de alimento.

Ecuaciones de transferencia de energía y materia
($0 < r < R$; $0 \leq \theta \leq 2\pi$; $0 \leq \varphi \leq \pi$; $t > 0$)

$$\begin{aligned} \langle \rho \rangle \frac{\partial \langle h \rangle}{\partial t} = & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(k_{eff} r^2 \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \text{sen}^2 \varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(k_{eff} \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial \theta} \right) \\ & + \frac{1}{r^2 \text{sen} \varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(k_{eff} \text{sen} \varphi \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial \varphi} \right) \end{aligned} \quad (6.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_{\beta} \langle \rho_1 \rangle^{\beta}) + \langle n_{\beta} \rangle = 0 \quad (6.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_{\beta} \langle \rho_2 \rangle^{\beta}) = & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{eff} r^2 \frac{\partial \langle \rho_2 \rangle^{\beta}}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \text{sen}^2 \varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D_{eff} \frac{\partial \langle \rho_2 \rangle^{\beta}}{\partial \theta} \right) \\ & + \frac{1}{r^2 \text{sen} \varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D_{eff} \text{sen} \varphi \frac{\partial \langle \rho_2 \rangle^{\beta}}{\partial \varphi} \right) \end{aligned} \quad (6.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_{\alpha} \langle \rho_{\alpha} \rangle^{\alpha}) = \langle n_{\alpha} \rangle \quad (6.4)$$

Condiciones de contorno ($t > 0$)

$$k_{eff} \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial r} = h_c (T_{\infty} - \langle T \rangle) \quad r = R \quad (6.5)$$

$$D_{eff} \frac{\partial \langle \rho_2 \rangle^{\beta}}{\partial r} = k_c (\rho_{2\infty} - \langle \rho_2 \rangle^{\beta}) \quad r = R \quad (6.6)$$

Condiciones iniciales ($t = 0$; $0 \leq r \leq R$; $0 \leq \theta \leq 2\pi$; $0 \leq \varphi \leq \pi$)

$$\langle T \rangle = \langle T \rangle_0 \quad (6.7)$$

$$\langle \rho_1 \rangle^{\beta} = \langle \rho_1 \rangle_0^{\beta} \quad (6.8)$$

$$\langle \rho_2 \rangle^{\beta} = \langle \rho_2 \rangle_0^{\beta} \quad (6.9)$$

$$\varepsilon_{\beta} = \varepsilon_{\beta 0} \quad (6.10)$$

$$\varepsilon_{\alpha} = \varepsilon_{\alpha 0} \quad (6.11)$$

condiciones de contorno e iniciales.

6.3.1.2. Discretización del modelo matemático y resolución numérica

Para la resolución del modelo para las transferencias de energía y materia en el alimento, se usó el método del volumen de control (Apéndice E, Secciones E.1 y E.2).

Debido a que se espera que la incidencia del jet en una porción de la superficie de la esfera produzca gradientes de temperatura y concentración dentro del alimento en las tres dimensiones, fue necesario plantear la discretización del dominio en tres dimensiones. Para el caso de coordenadas esféricas, las tres dimensiones fueron: r , θ y φ , donde las coordenadas pueden variar: $0 \leq r \leq R$, $0 \leq \theta \leq 2\pi$ y $0 \leq \varphi \leq \pi$ (Figura 6.1).

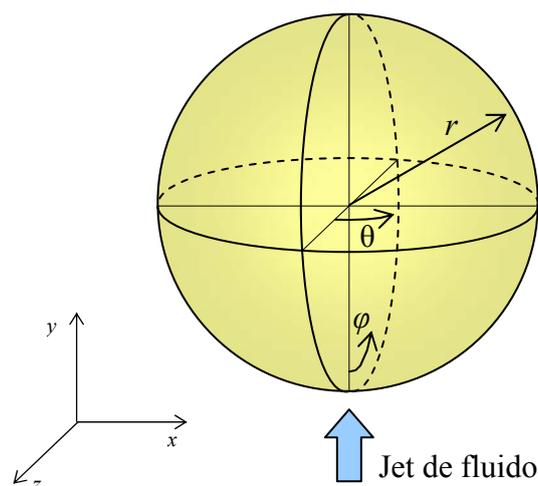


Figura 6.1. Disposición de las coordenadas esféricas usadas para plantear el modelo.

Capítulo 6 - Modelado matemático combinado entre el alimento y el refrigerante

El dominio fue dividido en $N_r \times N_\theta \times N_\phi$ subregiones, resultando $i = 1, 2, \dots, N_{r+1}$; $j = 1, 2, \dots, N_{\theta+1}$; $k = 1, 2, \dots, N_{\phi+1}$. Además se consideró una malla logarítmica (Ec. 4.58, Capítulo 4) para la dirección r . El balance de energía para el nodo i, j, k entre los niveles de tiempo de n y $n+1$ es:

$$\langle h \rangle_{i,j,k}^{n+1} = \langle h \rangle_{i,j,k}^n + \frac{\Delta t}{\langle \rho \rangle V_{i,j,k}} (Q_{i+1,j,k}^{r,n} - Q_{i,j,k}^{r,n} + Q_{i,j+1,k}^{\theta,n} - Q_{i,j,k}^{\theta,n} + Q_{i,j,k+1}^{\phi,n} - Q_{i,j,k}^{\phi,n}) \quad (6.12)$$

donde

$$Q_{i,j,k}^{r,n} = A_{i-\frac{1}{2}}^r k_{eff\ i-\frac{1}{2},j,k}^n \frac{(\langle T \rangle_{i,j,k}^n - \langle T \rangle_{i-1,j,k}^n)}{(r_i^d - r_{i-1}^d)} \quad (6.13)$$

$$Q_{i,j,k}^{\theta,n} = A_{j-\frac{1}{2}}^\theta k_{eff\ i,j-\frac{1}{2},k}^n \frac{(\langle T \rangle_{i,j,k}^n - \langle T \rangle_{i,j-1,k}^n)}{(\theta_j^d - \theta_{j-1}^d)} \quad (6.14)$$

$$Q_{i,j,k}^{\phi,n} = A_{k-\frac{1}{2}}^\phi k_{eff\ i,j,k-\frac{1}{2}}^n \frac{(\langle T \rangle_{i,j,k}^n - \langle T \rangle_{i,j,k-1}^n)}{(\phi_k^d - \phi_{k-1}^d)} \quad (6.15)$$

El balance de masa para el nodo i, j, k , entre los niveles de tiempo de n y $n+1$ es:

$$\begin{aligned}
 (\varepsilon_{\beta} \langle \rho_2 \rangle^{\beta})_{i,j,k}^{n+1} &= (\varepsilon_{\beta} \langle \rho_2 \rangle^{\beta})_{i,j,k}^n \\
 &+ \frac{\Delta t}{V_{i,j,k}} (F_{i+1,j,k}^{r,n} - F_{i,j,k}^{r,n} + F_{i,j+1,k}^{\theta,n} - F_{i,j,k}^{\theta,n} + F_{i,j,k+1}^{\varphi,n} - F_{i,j,k}^{\varphi,n})
 \end{aligned} \tag{6.16}$$

donde:

$$F_{i,j,k}^{r,n} = A_{i-\frac{1}{2}}^r D_{eff\ i-\frac{1}{2},j,k}^n \frac{[(\langle \rho_2 \rangle^{\beta})_{i,j,k}^n - (\langle \rho_2 \rangle^{\beta})_{i-1,j,k}^n]}{(r_i^d - r_{i-1}^d)} \tag{6.17}$$

$$F_{i,j,k}^{\theta,n} = A_{j-\frac{1}{2}}^{\theta} D_{eff\ i,j-\frac{1}{2},k}^n \frac{[(\langle \rho_2 \rangle^{\beta})_{i,j,k}^n - (\langle \rho_2 \rangle^{\beta})_{i,j-1,k}^n]}{(\theta_j^d - \theta_{j-1}^d)} \tag{6.18}$$

$$F_{i,j,k}^{\varphi,n} = A_{k-\frac{1}{2}}^{\varphi} D_{eff\ i,j,k-\frac{1}{2}}^n \frac{[(\langle \rho_2 \rangle^{\beta})_{i,j,k}^n - (\langle \rho_2 \rangle^{\beta})_{i,j,k-1}^n]}{(\varphi_k^d - \varphi_{k-1}^d)} \tag{6.19}$$

En este caso (geometría esférica), se debe tener en cuenta que (Apéndice E, Sección E.3):

$$r_i^d - r_{i-1}^d = r_i - r_{i-1} \tag{6.20}$$

$$r_i = R \log_{10} \left[1 + 9 \frac{(i-1)}{N_r} \right] \tag{6.21}$$

$$\theta_j^d - \theta_{j-1}^d = r_i (\theta_j - \theta_{j-1}) \text{sen}(\varphi_k) \quad (6.22)$$

$$\theta_j = \frac{2\pi}{N_\theta} (j-1) \quad (6.23)$$

$$\varphi_k = \frac{\pi}{N_\varphi} (k-1) \quad (6.24)$$

$$\varphi_k^d - \varphi_{k-1}^d = r_i (\varphi_k - \varphi_{k-1}) \quad (6.25)$$

Los factores geométricos (Apéndice E, Sección E.3) de las Ecs. (6.12) a (6.19) son:

$$A_{i-\frac{1}{2}}^r = r_{i-\frac{1}{2}}^2 (\theta_{j+\frac{1}{2}} - \theta_{j-\frac{1}{2}}) [\cos(\varphi_{k-\frac{1}{2}}) - \cos(\varphi_{k+\frac{1}{2}})] \quad (6.26)$$

$$A_{j-\frac{1}{2}}^\theta = \frac{1}{2} (r_{i+\frac{1}{2}}^2 - r_{i-\frac{1}{2}}^2) (\varphi_{k+\frac{1}{2}} - \varphi_{k-\frac{1}{2}}) \quad (6.27)$$

$$A_{k-\frac{1}{2}}^\varphi = \frac{1}{2} (r_{i+\frac{1}{2}}^2 - r_{i-\frac{1}{2}}^2) (\theta_{j+\frac{1}{2}} - \theta_{j-\frac{1}{2}}) \text{sen}(\varphi_{k-\frac{1}{2}}) \quad (6.28)$$

$$V_{i,j,k} = \frac{1}{3} (r_{i+\frac{1}{2}}^3 - r_{i-\frac{1}{2}}^3) (\theta_{j+\frac{1}{2}} - \theta_{j-\frac{1}{2}}) [\cos(\varphi_{k-\frac{1}{2}}) - \cos(\varphi_{k+\frac{1}{2}})] \quad (6.29)$$

Tal como se explicó en la Sección 4.4.1 (Capítulo 4), Q y F cambian con las condiciones de contorno y de acuerdo a los nodos vecinos. Teniendo en cuenta el tipo de discretización planteado aparecen nodos con características especiales. Estos nodos son: $(1, j, k)$ en el centro geométrico de la esfera, $(i > 1, j, 1)$ en la línea que forman los nodos con $k=1$ y $(i > 1, j, N_\varphi+1)$ en la línea que forman los nodos con $k = N_\varphi+1$. Para estos nodos los balances y los factores geométricos usados en las Ecs. (6.12) y (6.16) son diferentes y se detallan a continuación:

Para los nodos $(1, j, k)$ (centro geométrico):

$$\langle h \rangle_{1,j,k}^{n+1} = \langle h \rangle_{1,1,1}^{n+1} \quad (6.30)$$

$$\langle h \rangle_{1,1,1}^{n+1} = \langle h \rangle_{1,1,1}^n - \frac{\Delta t}{\langle \rho \rangle V_{1,1,1}} \left(Q_{2,1,1}^{r,n} + Q_{2,1,N_\varphi+1}^{r,n} + \sum_{j=1}^{N_\theta+1} \sum_{k=2}^{N_\varphi} Q_{2,j,k}^{r,n} \right) \quad (6.31)$$

$$(\varepsilon_\beta \langle \rho_2 \rangle^\beta)_{1,j,k}^{n+1} = (\varepsilon_\beta \langle \rho_2 \rangle^\beta)_{1,1,1}^{n+1} \quad (6.32)$$

$$(\varepsilon_\beta \langle \rho_2 \rangle^\beta)_{1,1,1}^{n+1} = (\varepsilon_\beta \langle \rho_2 \rangle^\beta)_{1,1,1}^n - \frac{\Delta t}{V_{1,1,1}} \left(F_{2,1,1}^{r,n} + F_{2,1,N_\varphi+1}^{r,n} + \sum_{j=1}^{N_\theta+1} \sum_{k=2}^{N_\varphi} F_{2,j,k}^{r,n} \right) \quad (6.33)$$

Capítulo 6 - Modelado matemático combinado entre el alimento y el refrigerante

En este caso debe tenerse en cuenta que:

$$A_{\frac{3}{2}}^r = 2\pi r_{\frac{3}{2}}^2 [\cos(\varphi_{k-\frac{1}{2}}) - \cos(\varphi_{k+\frac{1}{2}})] \quad k = 1, N_{\varphi}+1 \quad (6.34)$$

$$V_{1,1,1} = \frac{4}{3} \pi r_{\frac{3}{2}}^3 \quad (6.35)$$

Para los nodos $(i > 1, j, 1)$ (línea recta desde el punto de estancamiento anterior hasta el centro geométrico):

$$\langle h \rangle_{i,j,1}^{n+1} = \langle h \rangle_{i,1,1}^{n+1} \quad (6.36)$$

$$\langle h \rangle_{i,1,1}^{n+1} = \langle h \rangle_{i,1,1}^n + \frac{\Delta t}{\langle \rho \rangle V_{i,1,1}} \left(-Q_{i,1,1}^{r,n} + Q_{i+1,1,1}^{r,n} + \sum_{k=1}^{N_{\varphi}+1} Q_{i,1,2}^{\varphi,n} \right) \quad (6.37)$$

$$(\varepsilon_{\beta} \langle \rho_2 \rangle^{\beta})_{i,j,1}^{n+1} = (\varepsilon_{\beta} \langle \rho_2 \rangle^{\beta})_{i,1,1}^{n+1} \quad (6.38)$$

$$(\varepsilon_{\beta} \langle \rho_2 \rangle^{\beta})_{i,1,1}^{n+1} = (\varepsilon_{\beta} \langle \rho_2 \rangle^{\beta})_{i,1,1}^n + \frac{\Delta t}{V_{i,1,1}} \left(-F_{i,1,1}^{r,n} + F_{i+1,1,1}^{r,n} + \sum_{k=1}^{N_{\varphi}+1} F_{i,1,2}^{\varphi,n} \right) \quad (6.39)$$

En este caso debe tenerse en cuenta que:

$$A_{i-\frac{1}{2}}^r = 2\pi r_{i-\frac{1}{2}}^2 [\cos(\varphi_1) - \cos(\varphi_{\frac{3}{2}})] \quad (6.40)$$

$$V_{i,1} = \frac{2\pi}{3} (r_{i+\frac{1}{2}}^3 - r_{i-\frac{1}{2}}^3) [\cos(\varphi_1) - \cos(\varphi_{\frac{3}{2}})] \quad (6.41)$$

Para los nodos ($i > 1, j, N_\varphi+1$) (línea recta desde el punto de estancamiento posterior hasta el centro geométrico):

$$\langle h \rangle_{i,j,N_\varphi+1}^{n+1} = \langle h \rangle_{i,1,N_\varphi+1}^{n+1} \quad (6.42)$$

$$\langle h \rangle_{i,1,N_\varphi+1}^{n+1} = \langle h \rangle_{i,1,N_\varphi+1}^n + \frac{\Delta t}{\langle \rho \rangle V_{i,1,N_\varphi+1}} \left(-Q_{i,1,N_\varphi+1}^{r,n} + Q_{i+1,1,N_\varphi+1}^{r,n} - \sum_{k=1}^{N_\varphi+1} Q_{i,1,N_\varphi+1}^{\varphi,n} \right) \quad (6.43)$$

$$(\varepsilon_\beta \langle \rho_2 \rangle^\beta)_{i,j,N_\varphi+1}^{n+1} = (\varepsilon_\beta \langle \rho_2 \rangle^\beta)_{i,1,N_\varphi+1}^{n+1} \quad (6.44)$$

$$\begin{aligned} (\varepsilon_\beta \langle \rho_2 \rangle^\beta)_{i,1,N_\varphi+1}^{n+1} &= (\varepsilon_\beta \langle \rho_2 \rangle^\beta)_{i,1,N_\varphi+1}^n \\ &+ \frac{\Delta t}{V_{i,1,N_\varphi+1}} \left(-F_{i,1,N_\varphi+1}^{r,n} + F_{i+1,1,N_\varphi+1}^{r,n} - \sum_{k=1}^{N_\varphi+1} F_{i,1,N_\varphi+1}^{\varphi,n} \right) \end{aligned} \quad (6.45)$$

En este caso debe tenerse en cuenta que:

$$A_{i-\frac{1}{2}}^r = 2\pi r_{i-\frac{1}{2}}^2 [\cos(\varphi_{N_{\varphi+\frac{1}{2}}}) - \cos(\varphi_{N_{\varphi+1}})] \quad (6.46)$$

$$V_{i,1,N_{\varphi+1}} = \frac{2\pi}{3} (r_{i+\frac{1}{2}}^3 - r_{i-\frac{1}{2}}^3) [\cos(\varphi_{N_{\varphi+\frac{1}{2}}}) - \cos(\varphi_{N_{\varphi+1}})] \quad (6.47)$$

Finalmente, de acuerdo a las condiciones de contorno usadas, resulta:

$$Q_{N_r+2,j,k}^{r,n} = A_{N_r+\frac{3}{2}}^r (h_c)_k (T_{\infty} - \langle T \rangle_{N_r+1,j,k}^n) \quad (6.48)$$

$$Q_{i,1,k}^{\theta,n} = A_{N_{\theta}+\frac{1}{2}}^{\theta} k_{eff,i,N_{\theta}+\frac{1}{2},k}^n \frac{(\langle T \rangle_{i,1,k}^n - \langle T \rangle_{i,N_{\theta},k}^n)}{(\theta_{N_{\theta}+1}^d - \theta_{N_{\theta}}^d)} \quad (6.49)$$

$$Q_{i,N_{\theta}+2,k}^{\theta,n} = A_{\frac{3}{2}}^{\theta} k_{eff,i,\frac{3}{2},k}^n \frac{(\langle T \rangle_{i,2,k}^n - \langle T \rangle_{i,N_{\theta}+1,k}^n)}{(\theta_2^d - \theta_1^d)} \quad (6.50)$$

$$F_{N_r+2,j,k}^{r,n} = A_{N_r+\frac{3}{2}}^r (k_c)_k [\rho_{2\infty} - (\langle \rho_2 \rangle^{\beta})_{N_r+1,j,k}^n] \quad (6.51)$$

$$F_{i,1,k}^{\theta,n} = A_{N_{\theta}+\frac{1}{2}}^{\theta} D_{eff,i,N_{\theta}+\frac{1}{2},k}^n \frac{[(\langle \rho_2 \rangle^{\beta})_{i,1,k}^n - (\langle \rho_2 \rangle^{\beta})_{i,N_{\theta},k}^n]}{(\theta_{N_{\theta}+1}^d - \theta_{N_{\theta}}^d)} \quad (6.52)$$

$$F_{i,N_0+2,k}^{\theta,n} = A_{\frac{3}{2}}^{\theta} D_{eff\ i,\frac{3}{2},k}^n \frac{\left[(\langle \rho_2 \rangle^{\beta})_{i,2,k}^n - (\langle \rho_2 \rangle^{\beta})_{i,N_0+1,k}^n \right]}{(\theta_2^d - \theta_1^d)} \quad (6.53)$$

$$A_{N_r+\frac{3}{2}}^r = r_{N_r+1}^2 (\theta_{j+\frac{1}{2}} - \theta_{j-\frac{1}{2}}) [\cos(\varphi_{k-\frac{1}{2}}) - \cos(\varphi_{k+\frac{1}{2}})] \quad (6.54)$$

$$V_{N_r+1,j,k} = \frac{1}{3} (r_{N_r+1}^3 - r_{N_r+\frac{1}{2}}^3) (\theta_{j+\frac{1}{2}} - \theta_{j-\frac{1}{2}}) [\cos(\varphi_{k-\frac{1}{2}}) - \cos(\varphi_{k+\frac{1}{2}})] \quad (6.55)$$

$$V_{i,1,k} = \frac{1}{3} (r_{i+\frac{1}{2}}^3 - r_{i-\frac{1}{2}}^3) (\theta_{\frac{3}{2}} - \theta_1) [\cos(\varphi_{k-\frac{1}{2}}) - \cos(\varphi_{k+\frac{1}{2}})] \quad (6.56)$$

$$V_{i,N_0+1,k} = \frac{1}{3} (r_{i+\frac{1}{2}}^3 - r_{i-\frac{1}{2}}^3) (\theta_{N_0+1} - \theta_{N_0+\frac{1}{2}}) [\cos(\varphi_{k-\frac{1}{2}}) - \cos(\varphi_{k+\frac{1}{2}})] \quad (6.57)$$

6.3.1.3. Condiciones de estabilidad

Para la discretización del modelo planteada en la Sección 6.3.1.2 se encontró que los nodos más sensibles, y por lo tanto menos estables al resolver los balances de energía y materia, son los nodos: $(2, j, 2)$ y $(2, j, N_{\varphi})$. Para ellos los criterios de estabilidad son:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\Delta t} \geq & \frac{3}{(r_{\frac{3}{2}}^3 - r_{\frac{1}{2}}^3) \langle \rho \rangle C p_{eff}^n} \left\{ \frac{k_{eff}^n r_{\frac{3}{2}}^2}{(r_3 - r_2)} + \frac{k_{eff}^n r_{\frac{1}{2}}^2}{(r_2 - r_1)} \right. \\
 & \frac{(r_{\frac{3}{2}}^2 - r_{\frac{1}{2}}^2)}{2 r_2 [\cos(\varphi_{k-\frac{1}{2}}) - \cos(\varphi_{k+\frac{1}{2}})]} \left. \left\{ \frac{(\varphi_{k+\frac{1}{2}} - \varphi_{k-\frac{1}{2}})}{(\theta_{j+\frac{1}{2}} - \theta_{j-\frac{1}{2}}) \text{sen}(\varphi_k)} \right. \right. \\
 & \left. \left[\frac{k_{eff}^n}{(\theta_{j+1} - \theta_j)} + \frac{k_{eff}^n}{(\theta_j - \theta_{j-1})} \right] + \frac{k_{eff}^n \text{sen}(\varphi_{k+\frac{1}{2}})}{(\varphi_{k+1} - \varphi_k)} \right. \\
 & \left. \left. \left. + \frac{k_{eff}^n \text{sen}(\varphi_{k-\frac{1}{2}})}{(\varphi_k - \varphi_{k-1})} \right\} \right\} \quad k = 2, N_\varphi \quad (6.58)
 \end{aligned}$$

Para la implementación del esquema numérico se escribió un programa en lenguaje Fortran (Compaq Visual Fortran 6.1, Compaq Computer Corporation, Houston, USA), cuyo listado se presenta en el Apéndice E (Sección E.4).

6.3.2. Modelado matemático para el refrigerante

Para el modelado matemático del campo de flujo, transferencia de energía y transferencia de materia en la superficie del alimento se usaron las ecuaciones de transferencia de momento y energía planteadas en la Sección 5.4.2 (Capítulo 5).

6.3.2.1. Dominio computacional y condiciones de contorno e inicial

El dominio computacional incluyendo las condiciones de contorno usadas fue el mismo que el planteado en la Sección 5.4.1 (Capítulo 5). Para las simulaciones llevadas a cabo en este capítulo se debe tener en cuenta que se usaron dos distancias entre el orificio y el punto de estancamiento de la esfera.

6.3.2.2. Ecuaciones de balance y de turbulencia

Para el modelado del efecto de la turbulencia sobre las ecuaciones de balance se usó el modelo de dos parámetros $k-\omega$ Shear Stress Transport (SST) (Wilcox, 1998; CFX, 2008; Fluent, 2008) usado en la Sección 5.4.3 (Capítulo 5).

6.3.3. Conexión entre el modelado matemático del alimento y el refrigerante

Para conectar los modelos usados para estimar las transferencias de energía y materia en ambas fases (alimento y refrigerante) se usaron los valores locales del coeficiente de transferencia de energía superficial (h_c) sobre toda la superficie del alimento. Para cada condición estudiada se efectuó el siguiente procedimiento:

- 1) Modelado de los campos de energía y momento en el seno del refrigerante por medio del modelo planteado en el Capítulo 5, manteniendo la temperatura de la superficie del alimento constante e igual al promedio logarítmico entre la temperatura inicial y la temperatura del refrigerante.
- 2) Una vez obtenido el perfil de h_c , éste se usó como condición de contorno para resolver los balances de energía y materia dentro del alimento.

6.3.4. Validación experimental

6.3.4.1. Muestra

Se utilizaron esferas de papa (*Solanum Tuberosum L.*) de $0,0194 \pm 0,0001$ m de diámetro como sistema alimenticio. La materia prima fue obtenida de un supermercado local, cuidando que todas las papas provengan de una misma cosecha. Las esferas fueron obtenidas utilizando un sacabocados de acero inoxidable. Para

evitar posibles pérdidas de humedad, las muestras se obtuvieron 5 min antes de cada experiencia. Debido a que la temperatura de la planta piloto fue aproximadamente constante, todas las esferas alcanzaron temperaturas iniciales similares ($15,0 \pm 1,2^{\circ}\text{C}$). El contenido inicial de humedad de las muestras se determinó utilizando 3 esferas de papa por cada condición experimental, en un horno a microondas CEM modelo AVC 80 (CEM, Mattheus, NC, USA), resultando un valor promedio de $86,85 \pm 2,23\%$.

6.3.4.2. Propiedades físicas

La estimación de las propiedades físicas dentro del alimento fue efectuada de la misma forma que en la Sección 4.4.2.2 (Capítulo 4). Para las simulaciones efectuadas en este capítulo se usó el valor de $\tau = 9,62$ obtenido en la Sección 4.5.2 (Capítulo 4). Se realizó esta consideración debido a que se supone que la estructura del alimento y la forma en que se produce la congelación son similares a las estudiadas en el Capítulo 4.

6.3.4.3. Diseño experimental

Para la validación del modelo se trabajó con diferentes condiciones de separación entre la esfera y el orificio, temperatura y caudal del refrigerante. Se usó un único orificio de 3 mm de diámetro ubicado en el centro de la placa inferior del tanque de experimentación. Las esferas se posicionaron en forma colineal al orificio. En todas las condiciones la concentración del refrigerante fue de $0,231 \text{ kg kg}^{-1}$ y el

Capítulo 6 - Modelado matemático combinado entre el alimento y el refrigerante

diámetro nominal de la esfera fue de 2 cm. Las condiciones estudiadas y su codificación se resumen en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Condiciones de operación utilizadas en el presente estudio.

Temperatura del refrigerante [K]	Caudal [L min ⁻¹]	Separación orificio-esfera [cm]	Código
263,15 (-10°C)	1	1	T10Q1H1
		5	T10Q1H5
	3	1	T10Q3H1
		5	T10Q3H5
258,15 (-15°C)	1	1	T15Q1H1
		5	T15Q1H5
	3	1	T15Q3H1
		5	T15Q3H5

6.3.4.4. Unidad de experimentación

Las experiencias se realizaron en el sistema de hidrofuidización descrito en la Sección 3.4.1 (Capítulo 3) en las condiciones operativas listadas en la Tabla 6.2.

6.3.4.5. Perfiles de temperatura central

En cada esfera de papa se insertó una termocupla T de 30 AWG (OMEGA Engineering Inc., Stamford, USA) hasta el centro geométrico de la misma. Para evitar filtraciones de la solución por el conducto de ingreso de la termocupla, el

mismo fue sellado mediante adhesivo vinílico. Los valores de temperatura fueron obtenidos a través de un sistema de adquisición de datos Data Shuttle DS-16-8-TC (OMEGA Engineering Inc., Stamford, USA) con una velocidad de 2 Hz y registrados en una computadora portátil. Se obtuvieron 3 perfiles de temperatura por cada condición.

6.3.4.6. Perfiles de concentración promedio de NaCl

Para observar la ganancia de sal para cada condición planteada en la Tabla 6.2, se ensayaron muestras de papa a 0, 5, 10 y 20 min. Las muestras extraídas de la solución se lavaron rápidamente con agua y se secaron con papel absorbente. Para la determinación del contenido de NaCl, las muestras fueron pesadas en un tubo de ensayo previamente tarado y se adicionaron entre 25 y 50 ml de agua destilada. Se realizó una reducción de tamaño mediante un homogeneizador Ultraturrax modelo T25 basic (IKA works Inc., Wilmington, USA). Las muestras homogeneizadas se trasladaron a un erlenmeyer de 100 ml previamente tarado. Se agregó agua para alcanzar aproximadamente 100 g. Una alícuota de este extracto de 3 a 12 g se mezcló con 50 ml de una solución de HNO₃ 0,02 N. La mezcla fue incubada durante 1 hora a 50°C. Las muestras enfriadas durante 15 min se titularon mediante un titulador Mettler modelo DL40RC (Mettler instrumente AG, Greifensee, Switzerland), provisto de un electrodo modelo DM141, con una solución de AgNO₃ 0,1 N. Las determinaciones del contenido de NaCl se realizaron por determinación simple y los perfiles de concentración global de NaCl por triplicado.

6.3.4.7. Análisis estadístico

Los datos fueron analizados por medio de ANOVA multifactorial utilizando Minitab 13.20 (Minitab Inc., State College, USA). Cuando el efecto de los factores fue significativo ($p < 0,05$), se usó el test de Tukey para la comparación múltiple de medias.

6.4. Resultados y discusión

6.4.1. Resultados experimentales

6.4.1.1. Perfiles de temperatura

Para poder comparar los perfiles de temperatura central obtenidos en las corridas experimentales, se determinó un tiempo característico de congelación t_5 , el cual se definió como el tiempo necesario para alcanzar una temperatura central de -5 °C (268,15 K) (Delgado y Sun, 2001). En la Tabla 6.3 se resumen estos tiempos para las condiciones experimentales estudiadas.

Se encontró que con excepción de la distancia entre el orificio y la esfera, todos los demás factores influyeron significativamente sobre el tiempo de congelación t_5 . En particular, variaciones positivas en el caudal y negativas en la temperatura del refrigerante produjeron variaciones negativas en los tiempos de congelación. Los tiempos de congelación fueron afectados en mayor medida por la temperatura y en menor medida por el caudal. En la bibliografía se encontró un comportamiento similar en sistemas compuestos por jets que inciden sobre una superficie plana (Jafari

Tabla 6.3. Valores de tiempo de congelación t_5 para las condiciones estudiadas junto con sus desvíos estándar.

Condición	Tiempo de congelación t_5 [s]
T10Q1H1	695,4 ± N/D
T10Q1H5	594,0 ± 10,7
T10Q3H1	492,1 ± 74,2
T10Q3H5	451,7 ± 7,6
T15Q1H1	339,8 ± 16,1
T15Q1H5	330,6 ± 18,9
T15Q3H1	267,6 ± 2,9
T15Q3H5	253,9 ± 14,3

N/D: No determinado, sólo se tuvo en cuenta una medición debido a que en las otras mediciones se observaron subenfriamientos.

y Alavi, 2008). La incidencia de estos factores sobre el tiempo de congelación es esperable debido a que una mayor velocidad y/o una mayor temperatura del fluido produce un aumento en el coeficiente de transferencia de energía superficial (Capítulo 3).

6.4.1.2. Perfiles de concentración

Los resultados experimentales de ganancia de NaCl en las esferas de papa se resumen en la Tabla 6.4. Se observó que todos los factores incidieron significativamente sobre la ganancia de soluto. Además, variaciones positivas en la temperatura del refrigerante, el caudal y el tiempo produjeron variaciones positivas en la transferencia de soluto, mientras que variaciones positivas en la distancia entre

la esfera y el orificio produjeron variaciones negativas en la transferencia de soluto. Estas variaciones pueden ser explicadas teniendo en cuenta que a mayor temperatura, los coeficientes de transferencia de materia tanto interno como externo al alimento aumentan. Por otro lado, al aumentar el caudal, se produce un aumento de la transferencia de materia debido a que el coeficiente de transferencia de materia superficial aumenta. Finalmente, la incidencia de H sobre la transferencia de materia puede ser explicada teniendo en cuenta que a menor H , el alimento se encuentra en la región del corazón potencial del jet permitiendo una mayor transferencia de materia en la superficie del mismo.

Tabla 6.4. Valores de concentración global en las esferas de papa [g kg^{-1}] para las condiciones y tiempos estudiados junto con sus desvíos estándar^a.

Condición	Tiempo [s]		
	300 (5 min)	600 (10 min)	1200 (20 min)
T10Q1H1	8,64 ± 0,98	13,50 ± 1,12	20,65 ± 1,62
T10Q1H5	9,32 ± 0,42	13,72 ± 0,46	18,15 ± 0,39
T10Q3H1	11,05 ± 0,52	15,94 ± 1,37	23,63 ± 2,57
T10Q3H5	10,05 ± 1,72	13,91 ± 0,34	21,88 ± 2,30
T15Q1H1	6,97 ± 0,58	10,57 ± 0,91	12,45 ± 0,57
T15Q1H5	6,88 ± 0,57	8,86 ± 0,77	12,92 ± 0,63
T15Q3H1	8,47 ± 0,88	12,48 ± 0,41	15,99 ± 2,39
T15Q3H5	8,53 ± 1,39	11,48 ± 1,16	16,48 ± 0,49

a: Se observó experimentalmente que inicialmente las esferas de papa no poseían cantidades detectables de NaCl.

6.4.2. Modelado computacional

6.4.2.1. Independencia de malla

Se efectuó un procedimiento similar al presentado en la Sección 5.5.1.1 (Capítulo 5) para la selección de una malla óptima para la discretización del dominio del fluido refrigerante. Se utilizaron mallas compuestas por elementos tetraédricos para el seno del fluido y varias capas de prismas superpuestos sobre la superficie de las esferas. Se tuvieron en cuenta valores de Nu , C_p y ángulo de separación de la capa límite para la elección de las mallas óptimas. Como resultado, se seleccionaron dos mallas para las 8 condiciones estudiadas: a) malla compuesta por 273094 tetraedros y 80500 prismas para los dominios con $H = 1$ cm y b) malla compuesta por 361796 tetraedros y 80500 prismas para los dominios con $H = 5$ cm. En la Figura 6.2 pueden observarse las mallas usadas para las condiciones estudiadas.

Para la discretización del alimento se usó una malla tridimensional de 30 segmentos en las tres direcciones dando como resultado una malla de 24360 elementos. En la Figura 6.3 se observa la malla usada para todas las simulaciones. Se usó una discretización constante para las direcciones θ y φ . Para la dirección r se usó una discretización logarítmica similar a la usada en el Capítulo 4. Esto es debido a que los cambios más importantes en las variables se producen en la zona cercana a la superficie.

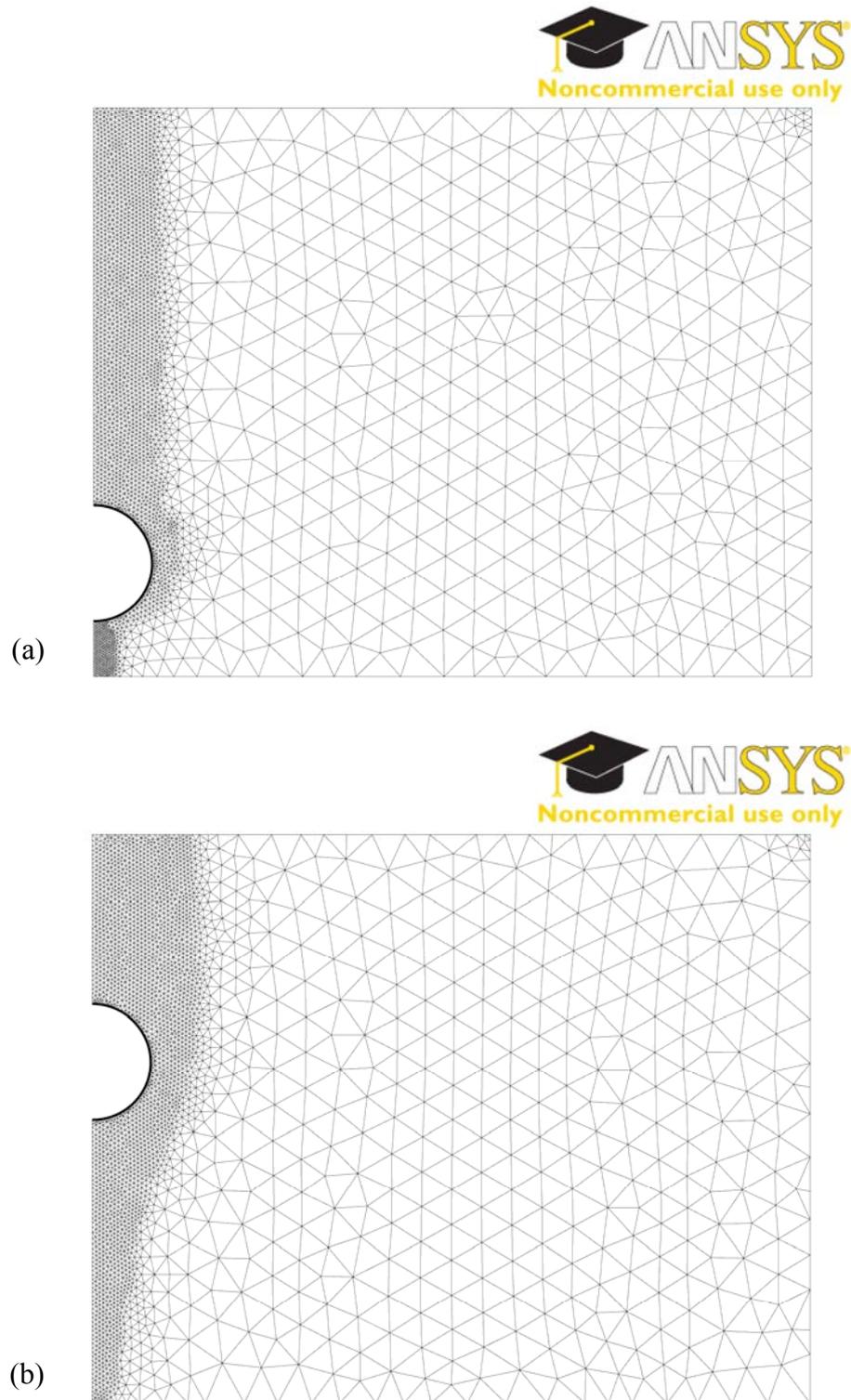


Figura 6.2. Mallado computacional del dominio del refrigerante para a) $H = 1$ cm y b) $H = 5$ cm.

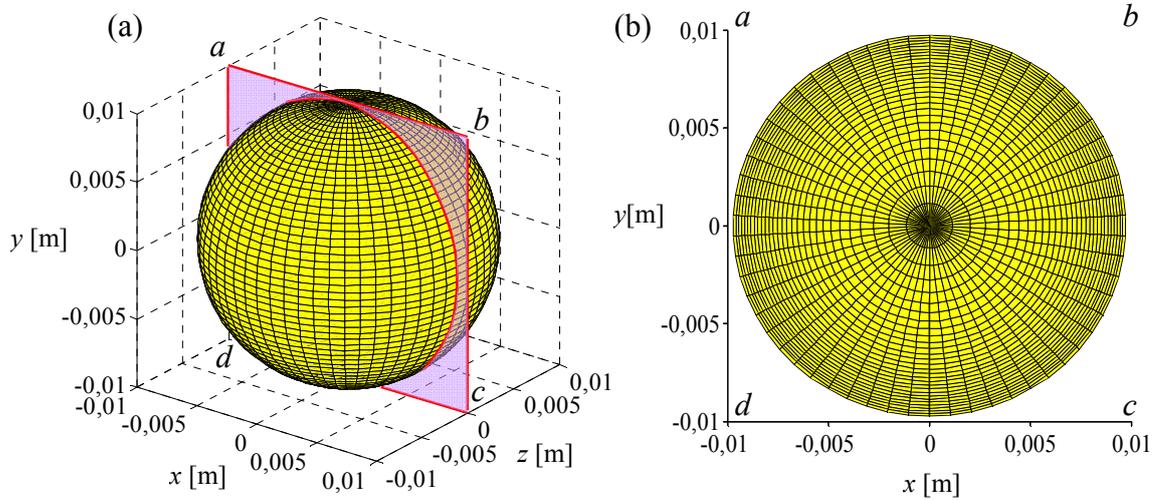


Figura 6.3. Mallado computacional del dominio del alimento. (a) Mallado tridimensional del dominio, (b) corte transversal del dominio para el plano *abcd*.

6.4.2.2. Validación del modelo

La validación del modelo fue efectuada en dos partes. La validación del modelo que estima las transferencias de energía y materia dentro del alimento fue efectuada en el Capítulo 4, mientras que la validación del modelo que estima las transferencias de energía y momento en el fluido refrigerante se efectuó en el Capítulo 5. Debido a que el modelo global usado en este capítulo es similar a los planteados anteriormente, no fue necesario efectuarla nuevamente.

6.4.2.3. Verificación de y^+

La verificación de los valores de y^+ se realizó para todas las condiciones estudiadas. Los valores estuvieron por debajo de 2 para los dominios con $H = 1$ cm y por debajo de 1 para dominios con $H = 5$ cm.

6.4.2.4. Campo de flujo

En la Figura 6.4 se presentan dos campos de velocidad (para $H = 1$ cm y $H = 5$ cm) representativos de todas las condiciones estudiadas. Cabe aclarar que la forma de los campos de velocidad estuvo más influenciada por la separación entre el orificio y la esfera que por la velocidad inicial del fluido o la temperatura. En la Figura 6.4 se puede observar que para $H = 1$ cm (Figura 6.4a) el jet no logra aumentar tanto su diámetro como en el caso de $H = 5$ cm (Figura 6.4b) debido a la pequeña separación entre el orificio y la superficie de la esfera. Esto hace que el fluido incida principalmente en una superficie más pequeña para el caso de $H = 1$ cm que en el caso de $H = 5$ cm. Para ambas condiciones, luego de incidir sobre la superficie de la esfera, el líquido se acelera y sigue la curvatura de la esfera hasta la parte posterior de la misma. Luego que el fluido deja la esfera, los campos de velocidad vuelven a ser diferentes para ambas condiciones. Para $H = 1$ cm, se puede observar que la estela de fluido tiende a regresar al eje del jet, mientras que para $H = 5$ cm la estela adquiere mayor diámetro debido a la presencia de la superficie fluido-aire.

Para completar la descripción de la Figura 6.4, en la Figura 6.5 se puede observar que para $H = 1$ cm, el punto de estancamiento de la esfera se encuentra en la zona donde termina el corazón potencial del jet. Esto confirma lo expuesto en la Sección 3.4.2 (Capítulo 3) para esta condición. En cambio, para $H = 5$ cm, la esfera se encuentra posicionada completamente en la zona turbulenta de esfuerzos de corte.

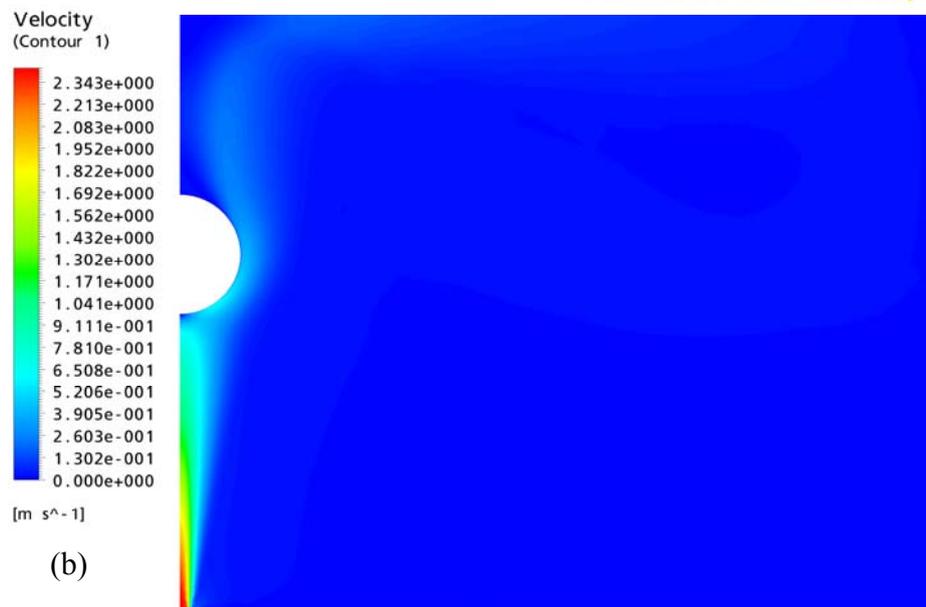
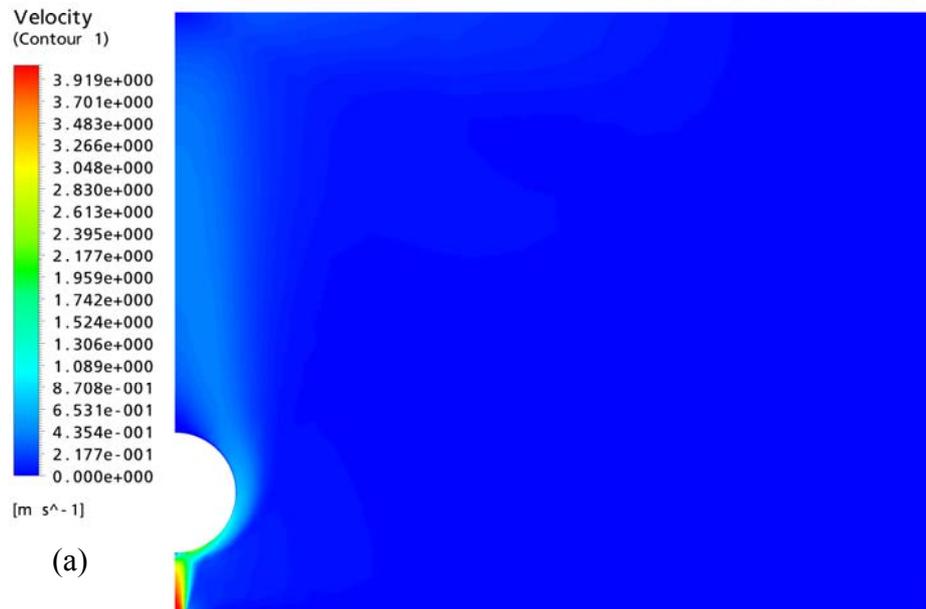


Figura 6.4. Campo de velocidades dentro del dominio del refrigerante para las condiciones (a): T10Q1H1 y (b): T10Q1H5.

En la Figura 6.6 se muestran las líneas de corriente para las condiciones T10Q1H1 y T10Q1H5. En los dos casos puede observarse un flujo revertido luego de la separación de la capa límite. Para el caso de $H = 5$ cm se observa una separación de la capa límite para un ángulo más pequeño que en el caso de $H = 1$ cm, dando lugar a un flujo secundario más notable. Luego de las respectivas separaciones de las capas límite, para los dos casos, el líquido alcanza la superficie líquido-aire y parte de éste recircula a través del dominio de regreso hacia la esfera. En la Figura 6.6b se observa un pequeño flujo secundario en el punto de estancamiento de la interfase líquido-aire.

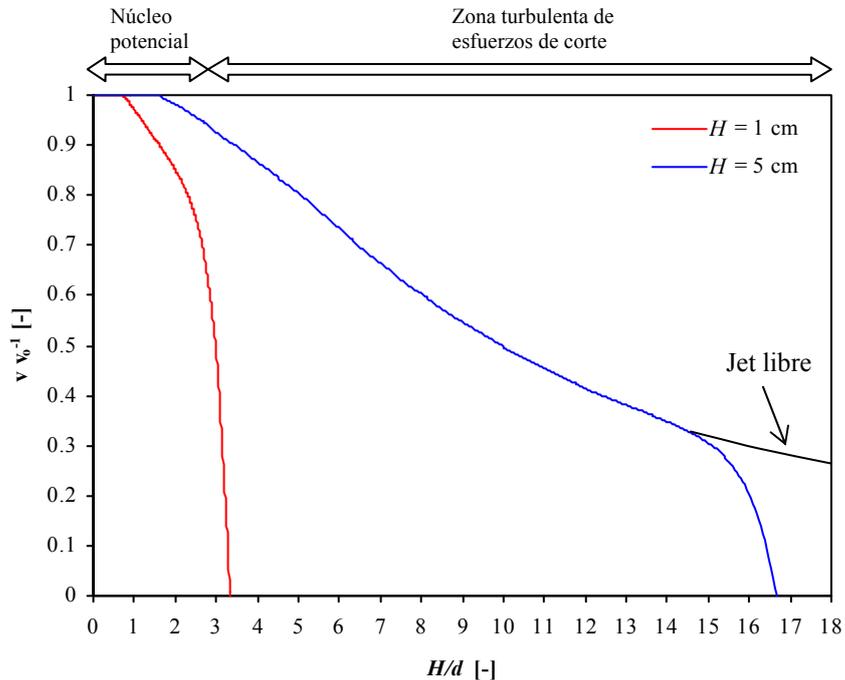


Figura 6.5. Decaimiento de la velocidad del fluido en la línea central del jet para las condiciones T10Q1H1 y T10Q1H5.

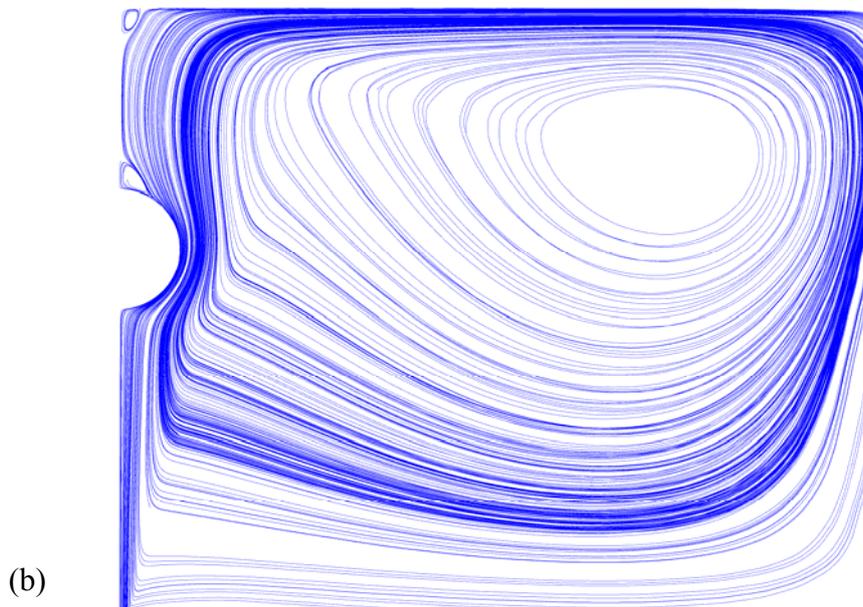
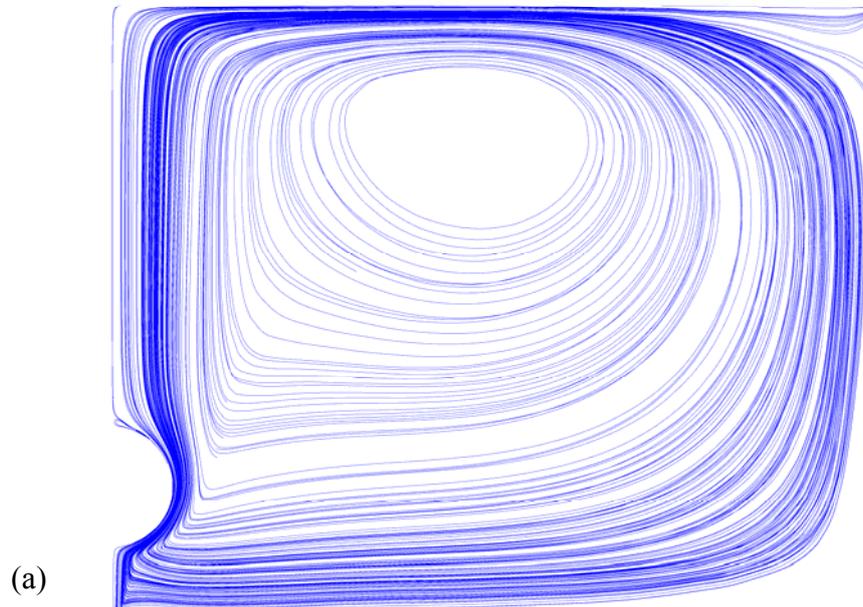


Figura 6.6. Líneas de corriente en el dominio del refrigerante para las condiciones

(a): T10Q1H1 y (b): T10Q1H5.

6.4.2.5. Coeficiente de transferencia de energía superficial

En la Figura 6.7 se presentan los perfiles del coeficiente de transferencia de energía superficial en función de la posición desde el punto de estancamiento. En todas las condiciones estudiadas se observa un valor máximo en la zona del punto de estancamiento seguida de una disminución con un aumento del ángulo, pasando por un mínimo en la zona de la separación de capa límite y finalmente un aumento debido al flujo secundario producido en la zona posterior de la esfera.

Analizando el efecto que tuvo cada una de las variables sobre los valores locales de h_c se puede ver que: un aumento en el caudal (velocidad en el orificio) provocó un aumento en el h_c en forma aproximadamente proporcional en toda la superficie de la esfera, no afectando la posición del valor mínimo. En la bibliografía se encuentran resultados similares para sistemas de jets incidiendo sobre superficies esféricas (Lee *et al.*, 1997) y sobre superficies planas (Jafari y Alavi, 2008). Por otro lado, un aumento en la posición de la esfera con respecto al orificio (H) influyó en dos zonas diferentes de los perfiles. Por un lado, para valores $\varphi < 40^\circ$ se observa un aumento de los valores de h_c para $H = 1$ cm con respecto a los valores correspondientes para $H = 5$ cm. Este comportamiento puede ser explicado teniendo en cuenta que el punto de estancamiento de la esfera para un $H = 1$ cm se encuentra en la última sección de la zona de corazón potencial lo cual hace que los valores de h_c locales alcancen valores máximos (Sección 3.4.2 (Capítulo 3)). Además se observa cómo para $H = 1$ cm los valores máximos de h_c en función de φ se consiguen en $\varphi > 0$. Este fenómeno fue observado por Sarkar *et al.* (2004). Estos autores atribuyen este desplazamiento, del máximo valor desde el punto de estancamiento, a

la transición de flujo que se produce desde el corazón potencial a la zona turbulenta de esfuerzos de corte. Por otro lado, se observa que la posición del mínimo depende del valor de H . Finalmente, el efecto de la temperatura fue menor que el causado por las demás variables sobre los valores de h_c . Puede observarse que para una disminución de la temperatura del refrigerante, se produjo una disminución en los valores de h_c en forma proporcional para todos los valores de φ . Shi *et al.* (2004) observaron un efecto similar para un sistema de jets incidiendo sobre una superficie plana.

En la Figura 6.8 se presenta el coeficiente de presión en función de la posición medida desde el punto de estancamiento para dos de las condiciones estudiadas, las cuales son representativas de los comportamientos observados. Se observa cómo la

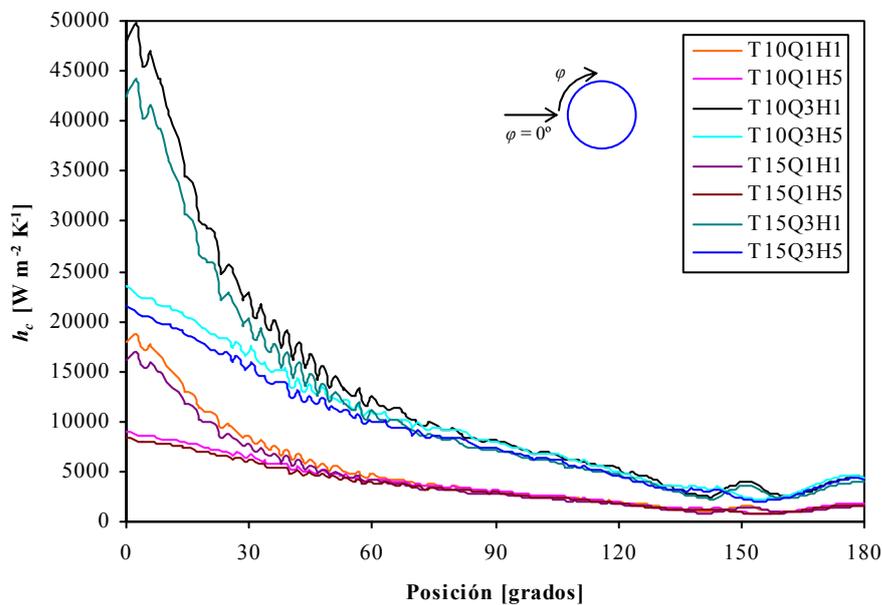


Figura 6.7. Coeficiente de transferencia de energía en función del ángulo medido desde el punto de estancamiento para las condiciones estudiadas.

energía cinética del fluido al salir del orificio se transforma en forma completa en presión en el punto de estancamiento cuando $H = 1$ cm, mientras que cuando $H = 5$ cm, el C_p comienza en un valor de 0,11. Esto podría deberse a que parte de la energía cinética inicial del fluido se pierde por disipación turbulenta (Lee *et al.*, 1997). Además, la posición de los valores mínimos de C_p es diferente para cada H . Los valores mínimos se encontraron en $\varphi = 30^\circ$ y $\varphi = 65^\circ$ para $H = 1$ cm y $H = 5$ cm, respectivamente. Para $\varphi > 60^\circ$, ambas condiciones presentaron valores similares de C_p en función de φ . Este comportamiento en los perfiles puede ser encontrado en la bibliografía para sistemas similares (Lee *et al.*, 1997).

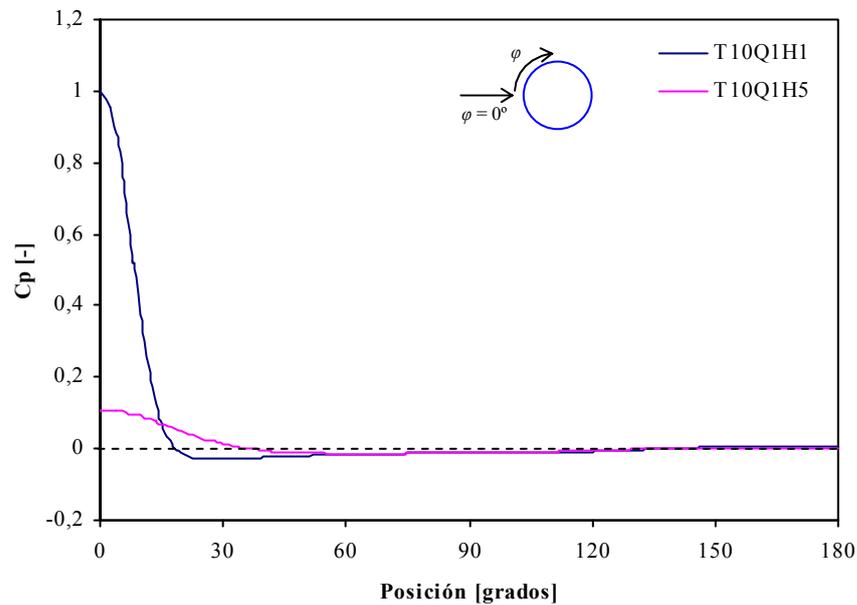


Figura 6.8. Coeficiente de presión en función del ángulo medido desde el punto de estancamiento.

6.4.2.6. Modelado en el alimento

En las Figuras 6.9, 6.10 y 6.11 se presentan superficies de contorno de temperatura, concentración de NaCl en la fase líquida y fracción de volumen de la fase líquida, respectivamente, para diferentes tiempos de simulación para la condición T15Q1H5, la cual se usó como una condición representativa para la discusión de los resultados.

En los campos de temperatura (Figura 6.9) se observa que para $t = 1$ s, los gradientes de temperatura se producen en las cercanías de la superficie de la esfera (profundidad de 0,7 mm). Además, se observa un mayor gradiente de temperatura en la zona de estancamiento ($\varphi = 0^\circ$) en comparación con el gradiente observado en la zona donde $\varphi = 180^\circ$, provocando esto un campo de temperaturas excéntrico. Este efecto es debido al perfil de h_c en función de φ . Para los tiempos de simulación siguientes, la excentricidad en los campos de temperatura se hace menos notable. Esto puede ser debido al efecto de la congelación cuyo frente se desplaza hacia el centro (zona de temperatura igual a la T_f). Para tiempos mayores a 600 s, toda la esfera se encuentra completamente congelada y a una temperatura igual a la del refrigerante.

En cuanto a la transferencia de materia (Figura 6.10), los gradientes de concentración se observan a partir de $t = 10$ s. Esto es debido a que la transferencia de materia se produce más lentamente que la transferencia de energía. La excentricidad observada para los campos de temperatura, puede observarse a partir de $t = 10$ s para los campos de concentración. Se observa una ganancia mayor de soluto en un área cercana al punto de estancamiento. Esta ganancia va disminuyendo,

llegando a ser casi imperceptible en la zona de separación de la capa límite y aumentando levemente para $\varphi = 180^\circ$ por el efecto del flujo secundario. Para los tiempos siguientes, la excentricidad en el campo se hace menos notable. Esto puede ser debido a que como la transferencia de materia se produce a una velocidad menor que la de energía, cambios pequeños en los valores de k_c locales sobre la superficie, no influyen significativamente sobre la concentración interna. Finalmente para un tiempo $t = 1200$ s, se observa cómo la concentración de NaCl en la solución ocluida en los poros del alimento, se vuelve homogénea en todos los puntos interiores de la esfera con excepción de la superficie. En la superficie se observa un frente muy marcado de mayor concentración que avanza hacia el centro. Esto es debido a que por un efecto de concentración de la solución alrededor del hielo formado durante la congelación, el mismo se descongela para poder aportar moléculas de agua líquida a la solución circundante provocando esto una dilución para poder permanecer en el equilibrio termodinámico para cada temperatura. Esta descongelación permite que el NaCl difunda más rápido dentro de los poros (la proporción de solución dentro de los poros es mayor) provocando esto un salto de concentración desde la fase de solución hacia la zona donde coexisten hielo y solución.

Finalmente, en la Figura 6.11 se puede observar cómo el frente de descongelación (indicado por un cambio en la fracción de volumen del líquido) acompaña los fenómenos que se observan en las Figura 6.9 y Figura 6.10. Al principio ($t = 1$ s), se observa una franja muy fina de congelación por debajo de la superficie que se encuentra en el área de estancamiento. Esta franja de congelación se transforma en un frente que avanza hacia el centro en forma excéntrica ($t = 10$ s).

Capítulo 6 - Modelado matemático combinado entre el alimento y el refrigerante

Para tiempos mayores, como ocurre con los campos de temperatura y concentración, la excentricidad se vuelve menos notable hasta que finalmente dicho frente de congelación alcanza el centro y desaparece ($t = 600$ s). Para $t = 1200$ s, se puede observar mejor cómo el frente de descongelación avanza hacia el centro del alimento.

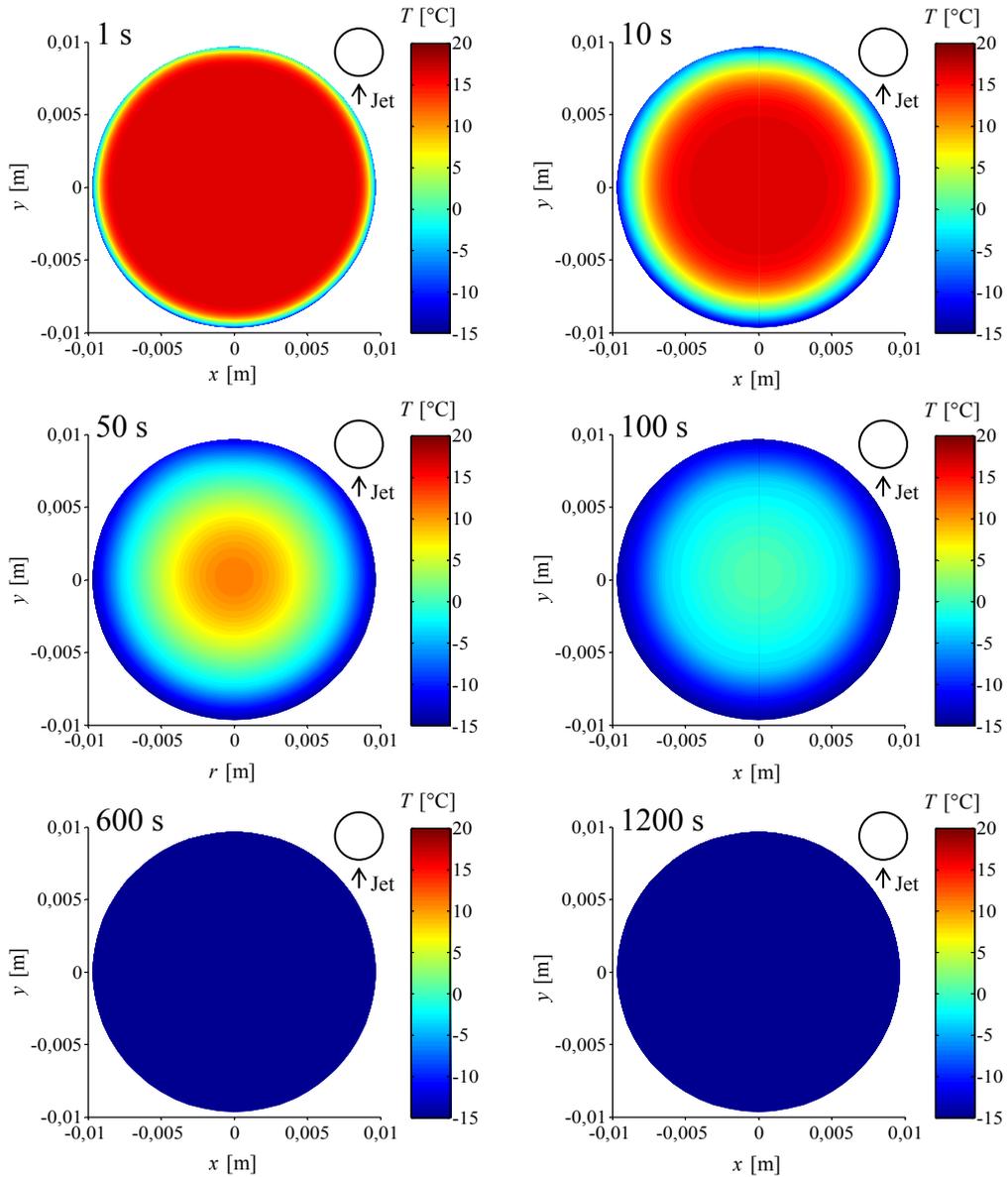


Figura 6.9. Campo de temperatura para tiempos seleccionados para la condición T15Q1H5.

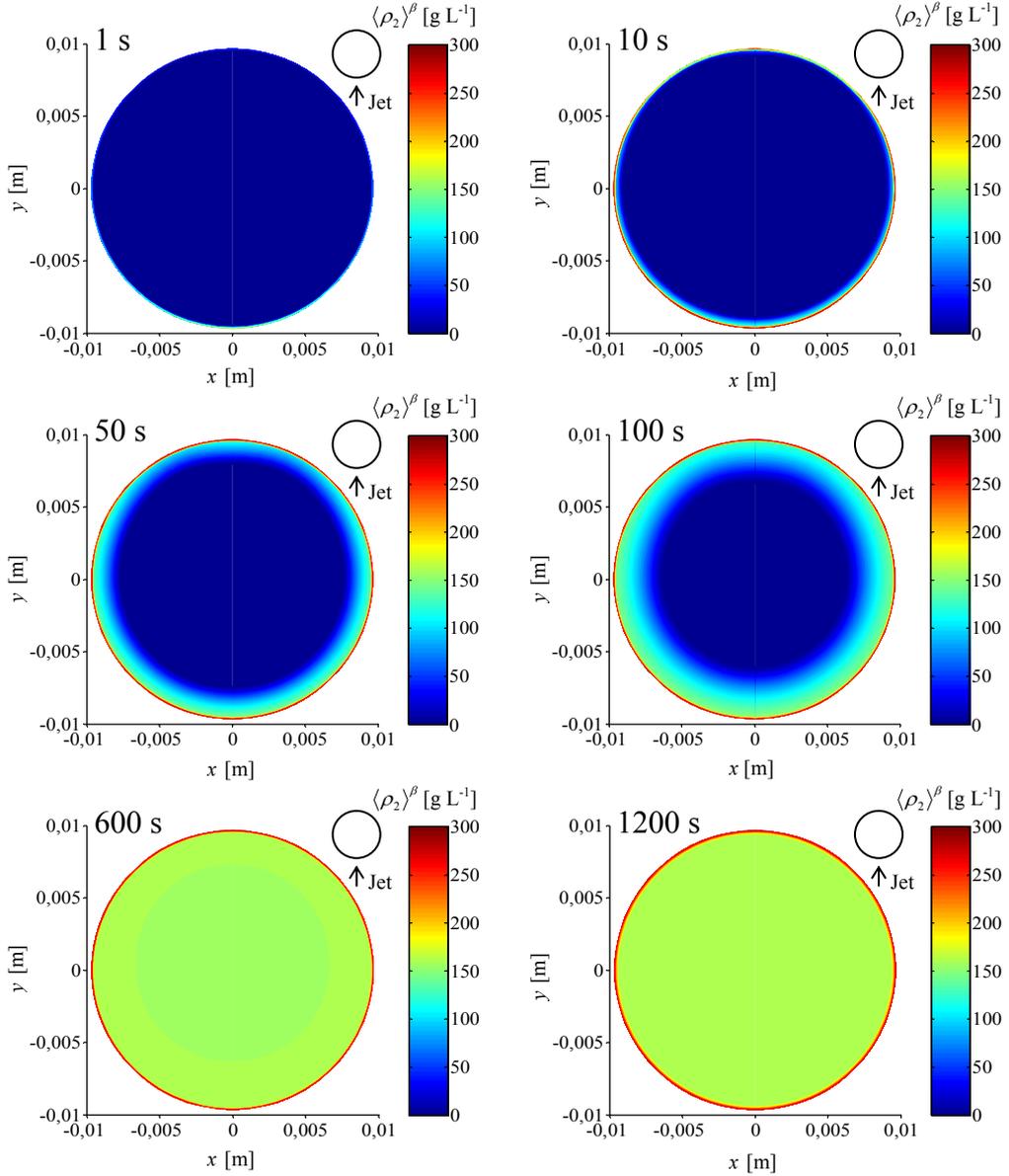


Figura 6.10. Campo de concentración de NaCl en la fase líquida para tiempos seleccionados para la condición T15Q1H5.

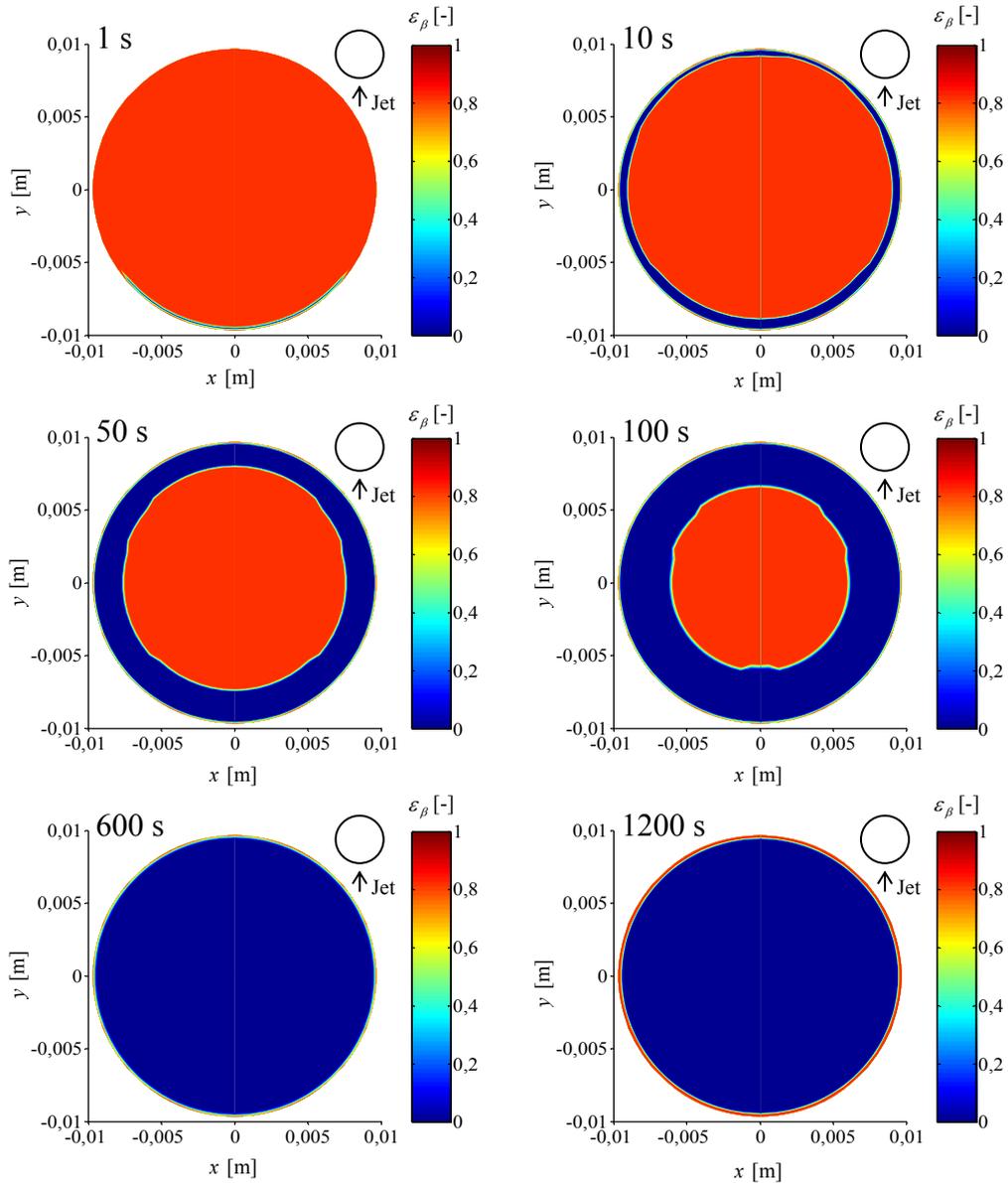


Figura 6.11. Campo de fracción de volumen de la fase líquida para tiempos seleccionados para la condición T15Q1H5.

Para analizar el efecto de las variables operativas sobre la transferencia de energía y materia, en la Figura 6.12 se muestran perfiles de temperatura, concentración de NaCl y fracción de volumen de la fase líquida para todas las condiciones estudiadas, para un tiempo de 100 s de simulación sobre una línea recta que une el centro geométrico con la superficie a $\varphi = 90^\circ$.

En la Figura 6.12a, se observa un punto de inflexión para todos los perfiles graficados. El mismo coincide con el frente de congelación dentro del alimento. La diferencia de pendiente es debido a la diferencia entre las propiedades termofísicas del agua y el hielo. Puede observarse que la variable que tuvo mayor incidencia sobre los perfiles de temperatura fue la temperatura del refrigerante. El caudal del refrigerante tuvo una incidencia menor. Ambos comportamientos están estrechamente relacionados con el efecto que tuvieron estas dos variables operativas sobre el h_c . Por último, casi no se observó una incidencia por parte de la separación entre el orificio y el punto de estancamiento sobre los perfiles de temperatura. Si bien, esta separación tuvo un efecto importante en la zona cercana al punto de estancamiento, la misma no aportó diferencias al valor de h_c promediado en toda la superficie. Esto es debido a que los valores locales que más influyen sobre el valor promedio de h_c , son los que se encuentran para φ cercanos a 90° .

En la Figura 6.12b, se observa cómo las variables operativas influyeron sobre los perfiles de concentración de NaCl en la fase solución dentro del alimento. En la misma se observa una incidencia similar a la encontrada en los perfiles de temperatura. La variable que más influyó fue la temperatura, seguida del caudal y por último y casi imperceptible, la separación entre el orificio y el punto de

estancamiento. Estas diferencias se vuelven imperceptibles en la zona del frente de descongelación. Nuevamente, como en el caso de los perfiles de temperatura, la incidencia de las variables sobre los perfiles de concentración es consecuencia directa de los valores de k_c sobre la superficie del alimento. La incidencia casi nula que tuvo H sobre los perfiles de concentración se debe a los mismos motivos expuestos para explicar una incidencia similar de H sobre los perfiles de temperatura.

Finalmente, en la Figura 6.12c, se observa cómo las variables operativas influyeron sobre la fracción de volumen del líquido. Nuevamente se observa el mismo resultado de influencia de las variables operativas sobre la fracción de volumen del líquido que el encontrado para los perfiles anteriores. En este caso, se puede observar mejor que a $T_\infty = -15^\circ\text{C}$ el caudal tuvo mayor influencia sobre la velocidad del frente de congelación que a $T_\infty = -10^\circ\text{C}$. Además, cabe destacar que se observa que el frente de descongelación a $T_\infty = -10^\circ\text{C}$ se mueve más rápido que a $T_\infty = -15^\circ\text{C}$. Esto se debe a que, como la transferencia de materia es mayor a $T_\infty = -10^\circ\text{C}$, se produce una solución más concentrada en la superficie del hielo y desplaza el equilibrio hacia la descongelación del agua.

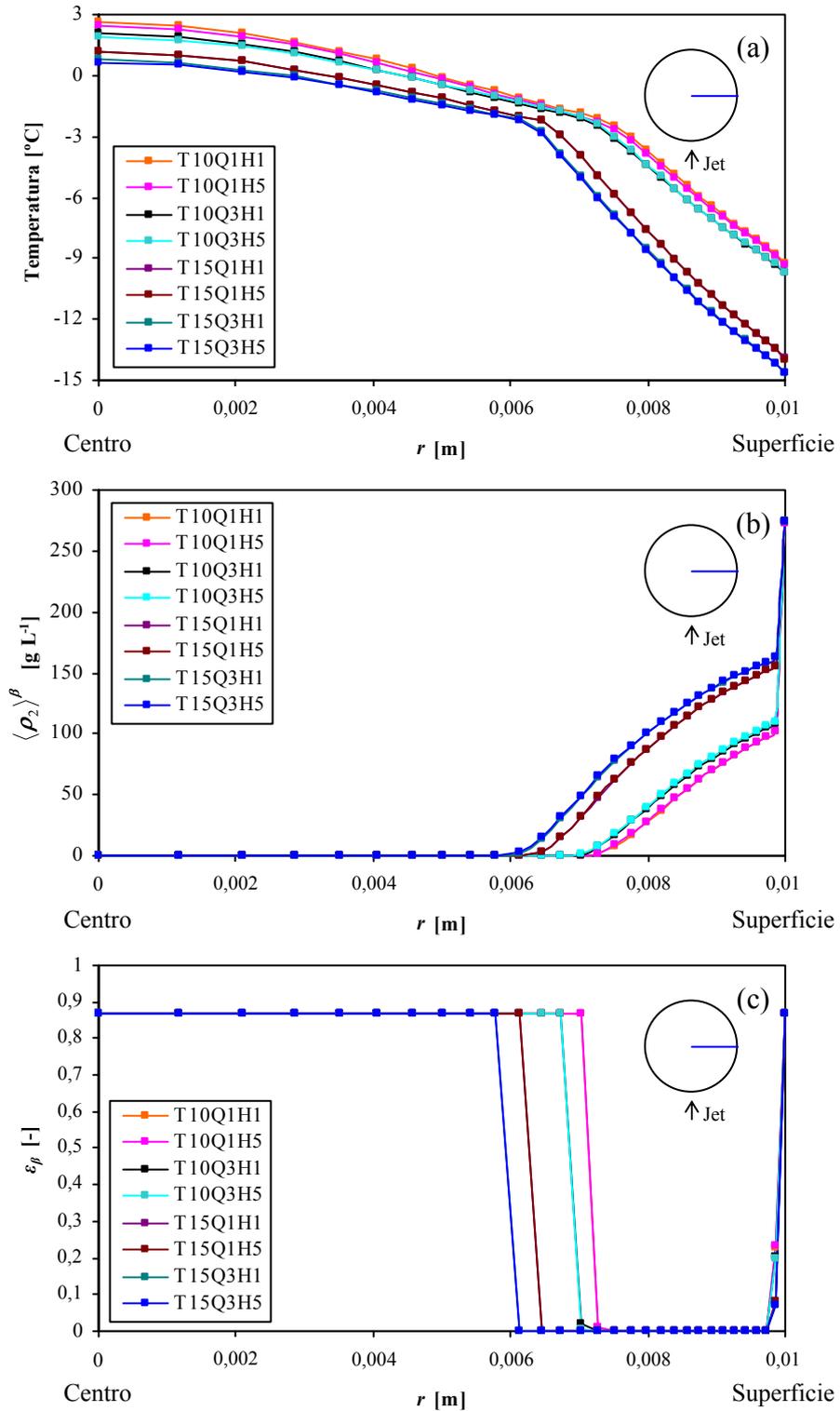


Figura 6.12. Perfiles de a) Temperatura, b) Concentración de NaCl y c) fracción de volumen de la fase líquida de las simulaciones a 100 s para las condiciones estudiadas en una línea a $\varphi = 90^\circ$.

6.4.3. Comparación de los datos experimentales con el modelo

En la Figura 6.13 pueden observarse los perfiles de temperatura central y la ganancia global de sal, experimentales y predichos por el modelo, para cada condición estudiada. En la misma se observa que en general el modelo tuvo un ajuste bueno a los datos experimentales. Este ajuste fue variable debido principalmente a que los coeficientes de transferencia superficial de energía y materia usados para la simulación, fueron estimados a partir del modelado del campo de flujo del refrigerante. En consecuencia, se observa cierta tendencia a subestimar los valores experimentales de las condiciones con caudales de 3 L min^{-1} . En general, debido a que el fenómeno de subenfriamiento estuvo presente en todas las condiciones de $T_{\infty} = -10^{\circ}\text{C}$, el modelo estimó valores menores que los experimentales. Este subenfriamiento hizo que la solución ocluida en el alimento no se congelara, permitiendo que la transferencia difusiva del NaCl se vea favorecida.

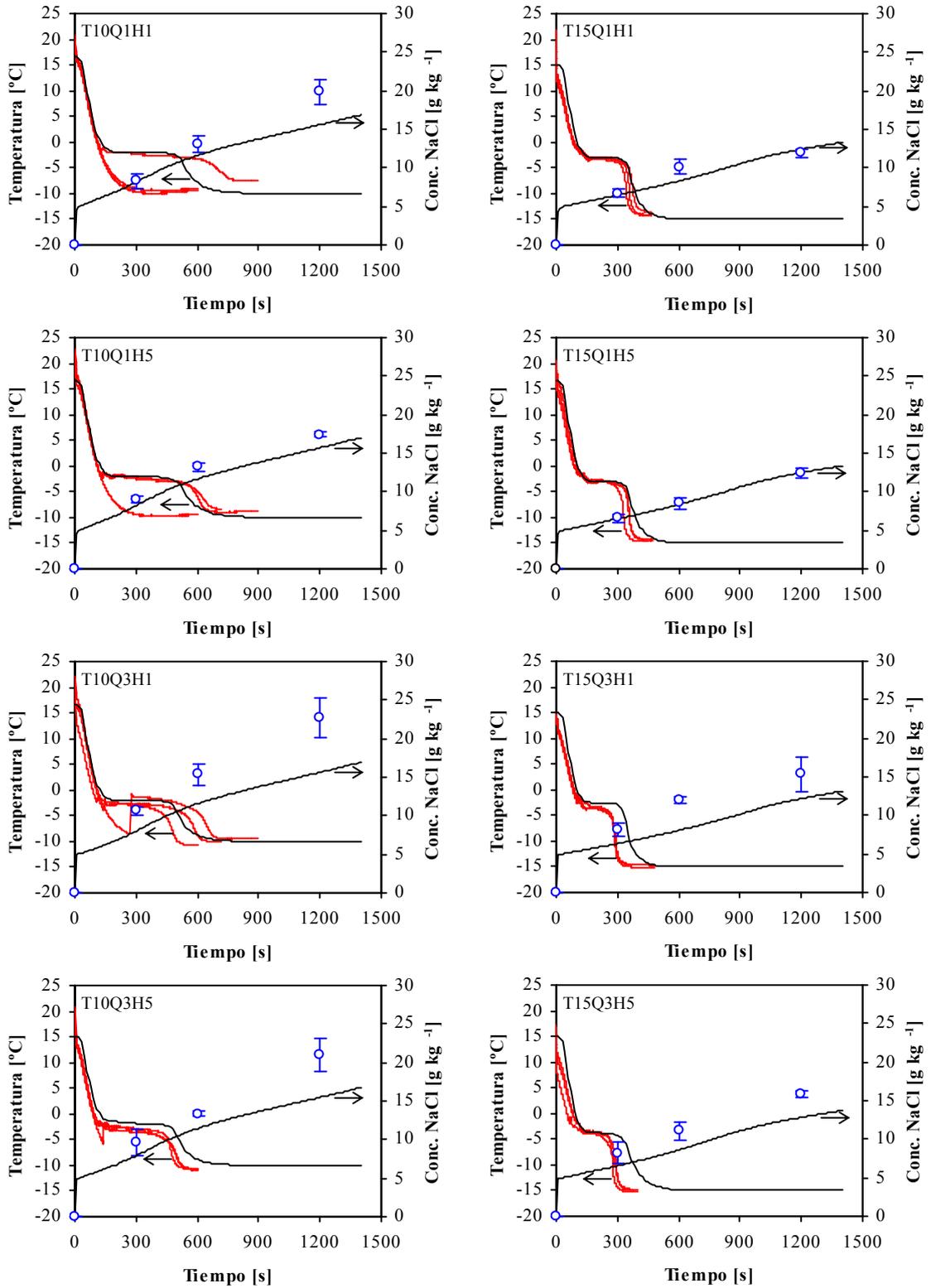


Figura 6.13. Perfiles de temperatura central y concentración global de NaCl junto con sus desvíos estándar para las condiciones estudiadas.

6.4.4. Errores

En la Tabla 6.5 se resumen los valores de los errores cuadrados medios de ajuste ($RMSE_{ajuste}$) (Ec. (6.59)) tanto para los perfiles de temperatura como para los de concentración promedio. Puede observarse que los valores máximos de $RMSE_{ajuste}$ son menores a 4,22 g kg⁻¹ y 6,78 K para los valores de concentración global de NaCl y temperatura central, respectivamente. Además, se observa cómo el modelo pudo predecir mejor los valores de temperatura y concentración para los caudales de 1 L min⁻¹.

$$RMSE_{ajuste} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i^{calculado} - y_i^{medido})^2}{N^{ro} \text{ de mediciones}}} \quad (6.59)$$

Tabla 6.5. Valores de $RMSE_{ajuste}$ para las condiciones estudiadas.

Condición	$RMSE_{ajuste}$ de concentración [$g\ kg^{-1}$]	$RMSE_{ajuste}$ de temperatura [K]
T10Q1H1	2,24	2,38
T10Q1H5	1,22	3,49
T10Q3H1	4,22	3,64
T10Q3H5	3,06	1,34
T15Q1H1	0,96	6,62
T15Q1H5	0,12	4,94
T15Q3H1	2,68	6,78
T15Q3H5	2,10	4,18
Promedio	2,08	4,17
Máximo	4,22	6,78

6.5. Conclusiones

Se modeló matemáticamente un sistema de hidrofuidización empleando una configuración compuesta de una esfera separada colinealmente de un único orificio generador de un jet de refrigerante. Para el modelado se emplearon los modelos planteados en los Capítulos 4 y 5 de la presente Tesis. Para el modelado de las transferencias de energía y materia se tuvo en cuenta una dependencia espacial del h_c sobre la superficie de la muestra alimenticia. Para contrastar con las simulaciones, se llevaron a cabo experiencias en diversas condiciones de las variables operativas más importantes.

Se obtuvieron buenos resultados de predicción de los valores globales de concentración y temperatura central dentro del alimento. A partir de estos resultados, se infiere que el modelo planteado puede ser usado para configuraciones de alimentos estáticos en los procesos de hidrofuidización.

6.6. Nomenclatura

A	Área [m^2]
D	Coefficiente de difusión [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
d	Diámetro del orificio [m]
D_{eff}	Coefficiente de difusión efectiva para el soluto [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
F	Variable definida en las Ecs. (6.17), (6.18) y (6.19) [kg s^{-1}]
H	Distancia entre el orificio y el punto de estancamiento [m]
h	Entalpía por unidad de masa [J kg^{-1}]
H/d	Distancia adimensional entre el orificio y el punto de estancamiento [m]
h_c	Coefficiente de transferencia de energía superficial [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$]
k_c	Coefficiente de transferencia de materia superficial [m s^{-1}]
k_{eff}	Conductividad térmica efectiva [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]
$\langle \dot{m} \rangle$	Velocidad másica de solidificación del agua [$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$]
N	Número de segmentos de la malla
Q	Variable definida en las Ecs. (6.13), (6.14) y (6.15) [W]
R	Radio de la esfera [m]
r	Posición radial [m]
T	Temperatura [K]

Capítulo 6 - Modelado matemático combinado entre el alimento y el refrigerante

t	Tiempo [s]
T_f	Punto inicial de congelación [K]
V	Volumen [m ³]

Símbolos griegos

ε	Fracción de volumen [-]
θ	Ángulo medido desde los meridianos [grados]
ρ	Densidad [kg m ⁻³]
τ	Tortuosidad [m m ⁻¹]
φ	Ángulo medido desde el punto de estancamiento [grados]

Superíndices/Subíndices

∞	En el seno de la solución de inmersión
0	Tiempo inicial
1	Agua
2	Soluto
i, j, k	Nodos i, j, k
n	Nivel de tiempo n-ésimo
α	Fase hielo
β	Fase líquida

6.7. Bibliografía

- CFX. 2008. Ansys-CFX theory solver guide. Ansys Inc. Canonsburg, PA.
- Delgado, A. E., Sun, D. –W. 2001. Heat and mass transfer models for predicting freezing processes – a review. *Journal of Food Engineering* 47, 157–174.
- Dirita, C., De Bonis, M. V., Ruocco, G. 2007. Analysis of food cooling by jet impingement, including inherent conduction. *Journal of Food Engineering* 81, 12–20.
- Ferrua, M. J., Singh, R. P. 2009. Modeling the forced-air cooling process of fresh strawberry packages, part I: numerical model. *International Journal of Refrigeration* 32(2), 335–348.
- Fluent. 2008. Ansys-Fluent user’s guide. Ansys Inc. Canonsburg, PA.
- Ho, S. Y. 2004. A turbulent conjugate heat-transfer model for freezing of food products. *Journal of Food Science* 69(5), E224–E231.
- Jafari, M., Alavi, P. 2008. Analysis of food freezing by slot jet impingement. *Journal of Applied Sciences* 8(7), 1188–1196.
- Jahangeer, S., Ramis, M. K., Jilani, G. 2007. Conjugate heat transfer analysis of a heat generating vertical plate. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 50, 85–93.
- Juncu, G. 2006. Unsteady conjugate mass transfer to a sphere accompanied by a consecutive second-order chemical reaction inside the sphere. *Chemical Engineering and Processing* 45, 22–30.

- Lee, D. H., Chung, Y. S., Kim, D. S. 1997. Turbulent flow and heat transfer measurements on a curved surface with a fully developed round impinging jet. *International Journal of Heat and Fluid Flow* 18, 160–169.
- Lucas, T., Raoult-Wack, A. L. 1998. Immersion chilling and freezing in aqueous refrigerating media: review and future trends. *International Journal of Refrigeration* 21(6), 419–429.
- Sarkar, A., Nitin, N., Karwe, M. V., Singh, R. P. 2004. Fluid flow and heat transfer in air jet impingement in food processing. *Journal of Food Science* 69(4), R113–R122.
- Sarkar, A., Singh, R. P. 2004. Modeling flow and heat transfer during freezing of foods in forced airstreams. *Journal of Food Science* 69(9), E488–E496.
- Shi, Y., Mujumdar, A. S., Ray, M. B., 2004. Effect of large temperature difference on impingement heat transfer under a round turbulent jet. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 31(2), 251–260.
- Stein, C. F., Johansson, P., Bergh, J., Löfdahl, L., Sen, M., Gad-el-Hak, M. 2002. An analytical asymptotic solution to a conjugate heat transfer problem. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 45, 2485–2500.
- Wilcox, D. C. 1998. *Turbulence modeling for CFD* (2nd Ed.). DCW Industries Inc. La Cañada, CA.

Capítulo 7

Conclusiones

Capítulo 7

Conclusiones

7.1. Conclusiones particulares más relevantes del trabajo

En este estudio se presentó un modelo termodinámico de energía libre de Gibbs de exceso para soluciones líquidas refrigerantes utilizadas en refrigeración y/o congelación de alimentos. Se planteó una extensión del modelo, así como nuevos parámetros, para que el mismo pueda predecir propiedades volumétricas de las soluciones. Este modelo se usó para predecir la capacidad calorífica, la densidad y la temperatura de congelación. En general, los errores encontrados fueron aceptables, siendo más altos a medida que la temperatura descendió por debajo de 0°C.

Se ha diseñado y construido un equipo de refrigeración y/o congelación de alimentos por hidrofuidización en escala piloto. El mismo opera en forma batch en términos del producto a procesar, es modular y versátil, permitiendo trabajar en amplios rangos de caudales y temperaturas.

Para la caracterización de este prototipo, se estudió una configuración de un sólo jet circular incidiendo sobre una esfera. Se determinó en forma experimental una correlación entre el número de Nusselt promedio y números adimensionales (Re , Pr , H/d y d/D) importantes para un sistema de hidrofuidización.

Como primer paso para el modelado matemático de los fenómenos de transporte que ocurren en la hidrofuidización, se implementó y validó un modelo matemático para estimar las transferencias de energía y materia que se llevan a cabo en los procesos de refrigeración y/o congelación de alimentos por inmersión. Esta validación puede ser extensiva a los procesos de refrigeración y/o congelación por hidrofuidización debido a que ambas tecnologías comparten fenómenos de transporte similares. El modelo matemático considera al alimento como un sistema heterogéneo de tres fases (solución ocluida, hielo y alimento).

La validación se efectuó en esferas de papa para diferentes valores de temperatura, concentración de soluto y agitación de la solución refrigerante. Las predicciones que resultaron del modelo para las transferencias de energía y materia se ajustaron bien a sus correspondientes datos experimentales.

Por otro lado, se usó la dinámica de fluidos computacional (CFD) para predecir el campo de flujo y de temperaturas en el líquido refrigerante durante la congelación de los productos, y cómo estos campos influyen sobre los fenómenos de transporte en el interior del alimento. En general, se encontró que CFD es una herramienta poderosa que puede ayudar a ganar un mejor entendimiento acerca del flujo y de los procesos de transferencia de energía involucrados en la hidrofuidización y a diseñar equipos apropiadamente.

Finalmente, se modeló matemáticamente un sistema de hidrofuidización empleando una configuración compuesta de una esfera separada colinealmente de un único orificio generador de un jet de refrigerante. Para el modelado se emplearon los modelos matemáticos planteados para el interior y para el fluido refrigerante. Para el

modelado de las transferencias de energía y materia se tuvo en cuenta una dependencia espacial del h_c sobre la superficie del alimento. Para validar las simulaciones, se llevaron a cabo experiencias en diversas condiciones de las variables operativas más importantes.

Se obtuvieron buenos resultados de predicción de los valores globales de concentración y temperatura central dentro del alimento. A partir de estos resultados, se infiere que el modelo planteado puede ser usado para configuraciones de alimentos estáticos en los procesos de hidrofuidización.

7.2. Conclusiones finales

Se estudió la hidrofuidización como un nuevo método para refrigerar y/o congelar alimentos.

Se planteó un modelo para predecir las propiedades termodinámicas más importantes involucradas en los fenómenos de transporte que se llevan a cabo en este proceso.

Se diseñó, construyó y validó un equipo a escala planta piloto de hidrofuidización para el estudio y validación experimental de los posibles modelos matemáticos que se propongan para esta tecnología.

Finalmente, se realizó un estudio teórico, para la configuración más simple, de los fenómenos de transporte involucrados a través del modelado matemático de las transferencias de energía y materia teniendo en cuenta lo que ocurre tanto en el interior como en el exterior del alimento (fluido refrigerante).

En base a los resultados obtenidos, se pudo identificar y estudiar cómo las variables operativas más importantes del proceso influyen sobre las transferencias de energía y materia puestas en juego durante la operación. Sin embargo, todavía son necesarios estudios posteriores en donde se tengan en cuenta otras condiciones así como diferentes configuraciones de procesamiento.

Apéndices

Apéndice A

A.1. Estimación de las interacciones para la capacidad calorífica

Teniendo en cuenta el modelo usado en la Sección 2.3.2.1 (Capítulo 2), las contribuciones son:

- *Interacciones combinatoriales*

$$\frac{\partial^2 (T \ln \gamma_{i,C}^{(SP)})}{\partial T^2} = 0 \quad (\text{A.1})$$

- *Interacciones residuales*

$$\frac{\partial^2 (T \ln \gamma_{i,R}^{(SP)})}{\partial T^2} = 2 \frac{\partial \ln \gamma_{i,R}^{(SP)}}{\partial T} + T \frac{\partial^2 \ln \gamma_{i,R}^{(SP)}}{\partial T^2} \quad (\text{A.2})$$

donde

$$\frac{\partial \ln \gamma_{i,R}^{(SP)}}{\partial T} = -q_i \left\{ \frac{\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji}^T}{\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji}} + \sum_{j=1}^n \left[\frac{\theta_j \tau_{ij}^T \left(\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj} \right) - \theta_j \tau_{ij} \left(\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}^T \right)}{\left(\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj} \right)^2} \right] \right\} \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 \ln \gamma_{i,R}^{(SP)}}{\partial T^2} = & -q_i \left[\frac{\left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji}^{TT} \right) \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji}^T \right)^2}{\left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right)^2} \right] \\
 & - q_i \left\{ \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j}{\left(\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj} \right)^2} \left[\tau_{ij}^{TT} \left(\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj} \right) - \tau_{ij} \left(\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}^{TT} \right) \right] \right\} \\
 & - q_i \left\{ \sum_{j=1}^n \frac{2\theta_j \left(\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}^T \right)}{\left(\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj} \right)^3} \left[\tau_{ij}^T \left(\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj} \right) - \tau_{ij} \left(\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}^T \right) \right] \right\} \quad (A.4)
 \end{aligned}$$

• *Interacciones de Debye-Hückel*

Compuestos no iónicos:

$$\frac{\partial^2 (T \ln \gamma_{i,D-H}^{(SP)})}{\partial T^2} = \frac{2M_w}{b^3} \left[(1 + bI^{1/2}) - \frac{1}{(1 + bI^{1/2})} - 2 \ln(1 + bI^{1/2}) \right] (2A^T + TA^{TT}) \quad (A.5)$$

Compuestos iónicos:

$$\frac{\partial^2 (T \ln \gamma_{i,D-H}^{(SDI)})}{\partial T^2} = -z_i^2 \frac{I^{1/2}}{(1 + bI^{1/2})} (2A^T + TA^{TT}) \quad (A.6)$$

Los términos a dilución infinita se pueden estimar mediante:

$$\frac{\partial^2(T \ln \gamma_{i,C}^\infty)}{\partial T^2} = 0 \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\partial^2(T \ln \gamma_{i,R}^\infty)}{\partial T^2} = -q_i \left[\left(2 - T \frac{\tau_{wi}^\Gamma}{\tau_{wi}} \right) \frac{\tau_{wi}^\Gamma}{\tau_{wi}} + T \frac{\tau_{wi}^{\Gamma\Gamma}}{\tau_{wi}} - (2\tau_{iw}^\Gamma + T\tau_{iw}^{\Gamma\Gamma}) \right] \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\partial^2(T \ln \gamma_{i,D-H}^\infty)}{\partial T^2} = 0 \quad (\text{A.9})$$

Las derivadas de los parámetros τ del modelo pueden ser calculadas a partir del τ original mediante las expresiones:

$$\tau_{ij}^\Gamma = \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial T} = \tau_{ij} \frac{[(u_{ij}^o - u_{jj}^o) - 298.15(u_{ij}^t - u_{jj}^t)]}{T^2} \quad (\text{A.10})$$

$$\tau_{ij}^{\Gamma\Gamma} = \frac{\partial^2 \tau_{ij}}{\partial T^2} = \tau_{ij}^\Gamma \frac{[(u_{ij}^o - u_{jj}^o) - 298.15(u_{ij}^t - u_{jj}^t) - 2T]}{T^2} \quad (\text{A.11})$$

Finalmente la Ec. (2.51) (Capítulo 2) posee las siguientes derivadas con respecto a la temperatura:

$$A^\Gamma = 4,222 \times 10^{-2} + 7,362 \times 10^{-4}(T - 273,15) \quad (\text{A.12})$$

$$A^{\Gamma\Gamma} = 7,362 \times 10^{-4} \quad (\text{A.13})$$

A.2. Estimación de las interacciones para la densidad

Teniendo en cuenta el modelo usado en la Sección 2.3.2.2 (Capítulo 2), las contribuciones son:

- *Interacciones combinatoriales*

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \gamma_{i,C}^{(SP)}}{\partial p} = & \frac{\phi_i^p}{x_i} + \frac{z}{2} \left\{ q_i^p \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + q_i \left[\frac{\theta_i^p}{\theta_i} - \frac{\phi_i^p}{\phi_i} \right] \right\} \\ & + l_i^p - \left\{ \frac{\phi_i^p}{x_i} \left(\sum_{j=1}^n x_j l_j \right) + \frac{\phi_i}{x_i} \left(\sum_{j=1}^n x_j l_j^p \right) \right\} \end{aligned} \quad (A.14)$$

$$l_i^p = \frac{z}{2} (r_i^p - q_i^p) - r_i^p \quad (A.15)$$

donde

$$q_i^p = \frac{\partial q_i}{\partial p} \quad (A.16)$$

$$r_i^p = \frac{\partial r_i}{\partial p} \quad (A.17)$$

$$\theta_i^p = \frac{x_i q_i^p \left(\sum_{j=1}^n x_j q_j \right) - x_i q_i \left(\sum_{j=1}^n x_j q_j^p \right)}{\left(\sum_{j=1}^n x_j q_j \right)^2} \quad (A.18)$$

$$\phi_i^p = \frac{x_i r_i^p \left(\sum_{j=1}^n x_j r_j \right) - x_i r_i \left(\sum_{j=1}^n x_j r_j^p \right)}{\left(\sum_{j=1}^n x_j r_j \right)^2} \quad (\text{A.19})$$

• *Interacciones residuales*

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \gamma_{i,R}^{(SP)}}{\partial p} = & q_i^p \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \right] \\ & - q_i \left\{ \frac{\sum_{j=1}^n \theta_j^p \tau_{ji}}{\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji}} + \sum_{j=1}^n \left[\frac{\theta_j^p \tau_{ij} \left(\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj} \right) - \theta_j \tau_{ij} \left(\sum_{k=1}^n \theta_k^p \tau_{kj} \right)}{\left(\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj} \right)^2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

• *Interacciones de Debye-Hückel*

Compuestos no iónicos:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{i,D-H}}{\partial p} = \frac{2M_w A^p}{b^3} \left[(1 + bI^{1/2}) - \frac{1}{(1 + bI^{1/2})} - 2 \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad (\text{A.21})$$

Compuestos iónicos:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{i,D-H}^{(SDI)}}{\partial p} = -z_i^2 A^p \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (\text{A.22})$$

Los términos a dilución infinita se pueden estimar mediante:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{i,C}^{\infty}}{\partial p} = \frac{r_i^p}{r_i} - \frac{r_w^p}{r_w} + \frac{z}{2} \left\{ q_i^p \ln \left(\frac{q_i r_w}{q_w r_i} \right) + q_i \left[\frac{(q_i^p r_w + q_i r_w^p)}{q_i r_w} - \frac{(q_w^p r_i + q_w r_i^p)}{q_w r_i} \right] \right\} - \frac{l_i}{r_w^2} (r_w r_i^p - r_i r_w^p) + \left(1 - \frac{r_i}{r_w} \right) l_i^p \quad (\text{A.23})$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_{i,R}^{\infty}}{\partial p} = q_i^p [1 - \ln(\tau_{wi}) - \tau_{iw}] \quad (\text{A.24})$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_{i,D-H}^{\infty}}{\partial p} = 0 \quad (\text{A.25})$$

Teniendo en cuenta que tanto la densidad del solvente (ρ_s) como la permitividad relativa (ϵ_r) dependen de la presión, se obtiene (Zafarani-Moattar y Sardroodi, 2003):

$$A^p = \frac{3}{2} A \left(\frac{1}{3} \beta - \frac{\partial \ln \epsilon_r}{\partial p} \right) \quad (\text{A.26})$$

donde β es el coeficiente de expansión del solvente y se define como (Walas, 1985):

$$\beta = -\frac{1}{V_s} \frac{\partial V_s}{\partial p} = \frac{1}{\rho_s} \frac{\partial \rho_s}{\partial p} = \frac{\partial \ln \rho_s}{\partial p} \quad (\text{A.27})$$

Los valores de ρ_s y β pueden ser calculados mediante (Brasil Floriano y Chaer Nascimento, 2004):

$$\rho_s = 997 + 0,214 \ln \left[\frac{476,893 \times 10^6 + p}{476,993 \times 10^6} \right] \quad (\text{A.28})$$

$$\beta = \frac{0,214}{(476,893 \times 10^6 + p) \left[997 + 0,214 \ln \left(\frac{476,893 \times 10^6 + p}{476,993 \times 10^6} \right) \right]} \quad (\text{A.29})$$

mientras que ε_r y $\partial \ln(\varepsilon_r) / \partial p$ se calculan con expresiones del tipo:

$$\varepsilon_r = \lambda_4 + \lambda_5 \ln \left[\frac{\lambda_6 + p}{\lambda_6 + \lambda_7} \right] \quad (\text{A.30})$$

$$\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial p} = \frac{\lambda_5}{(\lambda_6 + p) \left[\lambda_4 + \lambda_5 \ln \left(\frac{\lambda_6 + p}{\lambda_6 + \lambda_7} \right) \right]} \quad (\text{A.31})$$

Los coeficientes λ_4 , λ_5 , λ_6 y λ_7 para ε_r y $\partial \ln(\varepsilon_r) / \partial p$ están tabulados para diferentes temperaturas ([Brasil Floriano y Chaer Nascimento, 2004](#)). Para facilitar la utilización de las Ecs. (A.30) y (A.31) se efectuó una regresión de los coeficientes en función de la temperatura:

$$\lambda_i = \delta_{8,i} + \delta_{9,i} T + \delta_{10,i} T^2 \quad (\text{A.32})$$

donde los coeficientes de la Ec. (A.32) se resumen en la Tabla A.1. En la Figura A.1 se observa el ajuste de la Ec. (A.32) para los coeficientes λ_4 , λ_5 , λ_6 en función de la temperatura.

Tabla A.1. Coeficientes de la Ec. (A.32)

Parámetro	λ_4	λ_5	λ_6	λ_7
$\delta_{8,i}$	7×10^{-4}	$-1,0529 \times 10^{-3}$	$-4,09456 \times 10^4$	100000
$\delta_{9,i}$	$-7,773 \times 10^{-1}$	$6,79205 \times 10^{-1}$	$2,75352 \times 10^7$	0
$\delta_{10,i}$	$2,48315 \times 10^2$	$-9,4969 \times 10^{-1}$	$-4,23166 \times 10^9$	0

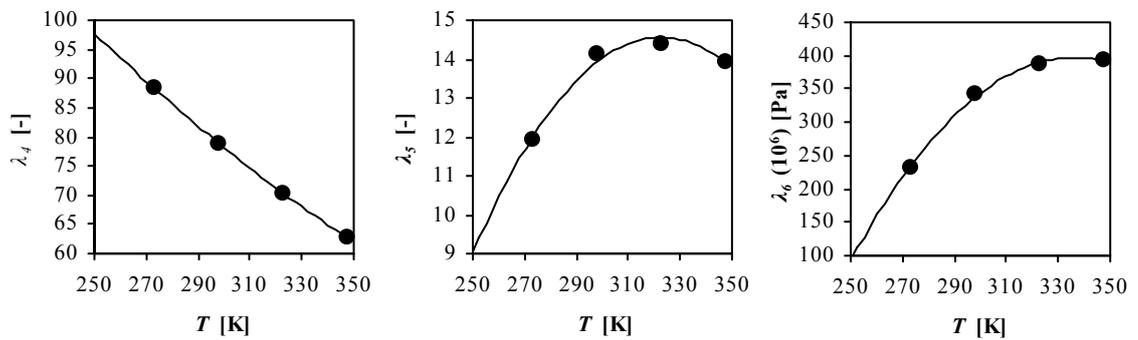


Figura A.1. Valores de λ_4 , λ_5 , λ_6 , ajustados. (\blacklozenge) Brasil Floriano y Chaer Nascimento (2004), (—) Ec. (A.32).

A.3. Ajuste de los datos experimentales de densidad al modelo UNIQUAC

extendido

A continuación se listan el programa y la subrutina utilizados para el ajuste del modelo a los datos experimentales de densidad para encontrar los parámetros q_i^p y r_i^p , los cuales han sido escritos en lenguaje de MATLAB 6.5 (The Mathworks, Natick, USA).

A.3.1. Programa: Ajuste

```
% Programa para calcular los parámetros volumétricos qp y rp
% del modelo UNIQUAC planteado en el Capítulo 2
% Autor: Juan Manuel Peralta
% Año: 2008
% Ayuda: al ingresar el vector de valores iniciales de r y q
% la secuencia de ingreso es la siguiente:
% [qpH2o rpH2o qpNa rpNa qpCa rpCa qpK rpK qpCl rpCl qpEtOH rpEtOH]

% Acondicionamiento del entorno de variables-----
clc
clear
format long g
warning off
global B R F epo NA b P g gt r T q qw nu M z vinf data temp err3...
p C x1 x2 x3 xlp x2p x3p
global dlng3infT dlng3T dlng3infCA dlng3CA dlng2infT dlng2T...
dlng2infCA dlng2CA dlng2LA dlng3LA dlng1T dlng1LA dlng1CA

% Ingreso de los datos iniciales-----
z=menu('Tipo de vector inicial de valores de parámetros','Valores...
iguales','Valores diferentes');
if z==1
    w=input('ingrese el valor');
    o=zeros(1,12)';
    for j=1:12
        o(j)=w;
    end
else
    o=input('ingrese el vector p ([p1 p2 ...p12])');
end

% Minimización de la función-----
clc
options=optimset('MaxFunEvals', 1e60,'MaxIter',1e60,'TolFun',...
1e-15,'TolX', 1e-15,'DiffMaxChange', 1e-15,'DiffMinChange', 1e-15);
parametros=fminsearch('subajuste',o,options);
```

A.3.2. Subrutina (función): subajuste

Para mejorar la claridad de la presentación de la subrutina, se muestra sólo una parte de las matrices `data` y `temp` en el listado de la subrutina. Cabe aclarar que estos datos pueden modificarse fácilmente de acuerdo a su disponibilidad.

```
function errt=subajuste(o)

% Función que permite calcular los parámetros qp y rp de distintas
% soluciones acuosas electrolíticas y no-electrolíticas a través del
% ajuste del modelo planteado en el Capítulo 2.
% El programa tiene incluidos los datos de las soluciones.
% Autor: Juan Manuel Peralta
% Año: 2008

% Número de soluciones electrolíticas-----
sole=3;

% Número de soluciones moleculares-----
solm=1;

% Definición de datos comunes a todas las soluciones-----
B=[1.993771843 1.09852116 -0.5094493 -1.761912427 -44.90054803...
   -723692.2619];
% En B se cargan los parámetros para el cálculo de la densidad del
% agua. Sirven para valores de T por debajo de 273.15.
R=8314.47; % Constante de los gases [m^2kg/s^2kmolK]
F=9.65e7; % Constante de Faraday [sA/kmol]
epo=8.8541E-12; % Permitividad en el vacío [s^4A^2/m^2kg]
NA=6.023E26; % Número de Avogadro [molec/kmol]
b=47.43416490252569; % Parámetro del térm. de D-H [kg^0.5/kmol^0.5]
P=0.1; % Presión del sistema [MPa]

% Módulo de cálculo para las soluciones electrolíticas-----
i=0;
for i=1:sole
    if i==1

        % NaCl-----
        g=[0 733.286 1523.39
           733.286 0 1443.23
           1523.39 1443.23 2214.81];
        gt=[0 0.4872 14.631
            0.4872 0 15.635
            14.631 15.635 14.436];
        r=[0.92 1.4034 10.386];
        q=[1.4 1.1990 10.197];
        nu=[1 1 1];
        M=[18.015 22.99 35.453]; % [g/mol];
        z=[1 1 1];
```

```

parv1=[0.30542 647.13 0.081 5.459];
parv2=[-6.642e-2 3.682e-4 -5.040e-7 0];
parv3=[-5.579e-2 4.622e-4 -7.234e-7 0];

data=[0.00310    1007.5    0.00310    1007.1
      0.00625    1015.1    0.00625    1014.4
      0.01268    1030.4    0.01268    1029.2
      0.02611    1061.2    0.02611    1059.1
      0.04034    1092.4    0.04034    1089.5
      0.05546    1124.2    0.05546    1120.6
      0.07155    1156.6    0.07155    1152.5
      0.08871    1190.0    0.08871    1185.6
      0.09772    1207.1    0.09772    1202.5];

temp=[273.15 283.15];

% Codificación de los parámetros-----
p(1)=o(1); %qpH2o
p(2)=o(3); %qpNa
p(3)=o(9); %qpCl
p(4)=o(2); %rpH2o
p(5)=o(4); %rpNa
p(6)=o(10); %rpCl

elseif i==2

% CaCl2-----
g=[0 496.3523 1523.39
   496.3523 0 1805.59
   1523.39 1805.59 2214.81];
gt=[0 -8.0654 14.631
    -8.0654 0 11.14
    14.631 11.14 14.436];
r=[0.92 3.87 10.386];
q=[1.4 1.48 10.197];
nu=[1 1 2];
M=[18.015 40.08 35.453]; % [kg/kmol];
z=[1 2 1];
parv1=[0.30542 647.13 0.081 5.459];
parv2=[-0.5037 4.341e-3 -1.282e-5 1.248e-8];
parv3=[-5.579e-2 4.622e-4 -7.234e-7 0];

data=[0.02574    1119.8    0.00081    1002.4
      0.02785    1129.2    0.00164    1006.5
      0.02999    1138.6    0.00759    1035.8
      0.03900    1177.5    0.00847    1040.1
      0.04378    1197.6    0.01025    1048.6
      0.04876    1218.0    0.01116    1052.9
      0.05395    1238.8    0.01772    1083.5
      0.05937    1260.0    0.01967    1092.3
      0.06504    1281.6    0.02165    1101.4];

```

```

temp=[293.15 293.15];

% Codificación de los parámetros-----
p(1)=o(1); %qpH2o
p(2)=o(5); %qpCa
p(3)=o(9); %qpCl
p(4)=o(2); %rpH2o
p(5)=o(6); %rpCa
p(6)=o(10); %rpCl

elseif i==3

% KCl-----
g=[0 535.023 1523.39
    535.023 0 1465.18
    1523.39 1465.18 2214.81];
gt=[0 0.9936 14.631
    0.9936 0 15.329
    14.631 15.329 14.436];
r=[0.92 2.2304 10.386];
q=[1.4 2.4306 10.197];
nu=[1 1 1];
M=[18.015 39.098 35.453]; % [kg/kmol];
z=[1 1 1];
parv1=[0.30542 647.13 0.081 5.459];
parv2=[-5.894e-2 4.019e-4 -5.851e-7 0];
parv3=[-5.579e-2 4.622e-4 -7.234e-7 0];

data=[0.00243    1006.61    0.00243    1004.62
      0.00491    1013.35    0.00491    1011.03
      0.00997    1026.90    0.00997    1023.91
      0.02058    1054.31    0.02058    1050.03
      0.03190    1082.22    0.03190    1076.79
      0.04400    1110.68    0.04400    1104.34
      0.05697    1139.73    0.05697    1132.80];

temp=[273.15 293.15];

% Codificación de los parámetros-----
p(1)=o(1); %qpH2o
p(2)=o(7); %qpK
p(3)=o(9); %qpCl
p(4)=o(2); %rpH2o
p(5)=o(8); %rpK
p(6)=o(10); %rpCl

end

% Núcleo de cálculo para las soluciones electrolíticas-----

datos=0;
qw=1;
f=size(data);

```

```

column=f(2);
filas=f(1);
ploteo=column/2;
exper=zeros(filas,column);
err1=zeros(1,filas*ploteo);

for j=1:2:column
    T=temp(qw);
    equis=j;
    y=j+1;
    x2p=data(:,equis);
    rho=data(:,y);
    x1p=1-x2p;

    theta=1-T/647.226;
    rhop=322*(1+B(1)*theta^(1/3)+B(2)*theta^(2/3)+B(3)*...
    theta^(5/3)+B(4)*theta^(16/3)+B(5)*theta^(43/3)+B(6)...
    *theta^(110/3)); % Densidad del agua [kg/m^3]
    vinf2=parv2(1)+parv2(2)*T+parv2(3)*T^2+parv2(4)*T^3;
    vinf3=parv3(1)+parv3(2)*T+parv3(3)*T^2+parv3(4)*T^3;
    vinf=[0 vinf2 vinf3];
    F1P=M(1)/(R*T*rhop); % [s^2m/kg]
    K2P=vinf(2)/(R*T); % [s^2m/kg]
    K3P=vinf(3)/(R*T); % [s^2m/kg]

    % Modelo a ajustar-----
    % Fracciones molares utilizadas por el modelo-----
    x1=x1p./(1+(nu(2)+nu(3)-1)*x2p);
    x2=nu(2)*x2p./(1+(nu(2)+nu(3)-1)*x2p);
    x3=nu(3)*x2p./(1+(nu(2)+nu(3)-1)*x2p);

    I=0.5*(x2*z(2)^2+x3*z(3)^2)./(x1*M(1)); % [kmol/kg]
    D1=0.000000533*T^3+0.000203200*T^2-0.623726933*T+...
    232.561737599; % [-]
    Ao=0.000012642*T^3-0.012829027*T^2+4.319500852*T-...
    468.387281050; % [-]
    A1=0.0002776*T^3-0.2994863*T^2+107.4564236*T-...
    12429.8953873; % [MPa]
    D=D1+Ao*log((A1+P)/(A1+10)); % [-]
    beta=0.214/(1e6*(476.693+P)*rhop); % [1/Pa]
    dlnDdP=Ao/(1e6*(232.5026+P)*D); % [1/Pa]
    A=F^3/(4*pi*NA)*(rhop/(2*(epo*D*R*T)^3))...
    ^0.5; % [kg^0.5/kmol^0.5]
    dAdP=3/2*A*(1/3*beta-dlnDdP); % [kg^0.5/(kmol^0.5*Pa)]

    % Evaluación de los tau(i,j)-----
    tau=[1 1 1;1 1 1;1 1 1];
    tau(1,2)=exp(-(g(1,2)-g(2,2)+(gt(1,2)-gt(2,2))*...
    (T-298.15))/T);
    tau(1,3)=exp(-(g(1,3)-g(3,3)+(gt(1,3)-gt(3,3))*...
    (T-298.15))/T);
    tau(2,1)=exp(-(g(2,1)-g(1,1)+(gt(2,1)-gt(1,1))*...
    (T-298.15))/T);
    tau(2,3)=exp(-(g(2,3)-g(3,3)+(gt(2,3)-gt(3,3))*...

```

```

(T-298.15))/T);
tau(3,1)=exp(-(g(3,1)-g(1,1)+(gt(3,1)-gt(1,1))*...
(T-298.15))/T);
tau(3,2)=exp(-(g(3,2)-g(2,2)+(gt(3,2)-gt(2,2))*...
(T-298.15))/T);

% Evaluación de los pi(i)-----
pih1=x1*q(1)./(x1*q(1)+x2*q(2)+x3*q(3));
pih2=x2*q(2)./(x1*q(1)+x2*q(2)+x3*q(3));
pih3=x3*q(3)./(x1*q(1)+x2*q(2)+x3*q(3));

% Evaluación de los phi(i)-----
phil=x1*r(1)./(x1*r(1)+x2*r(2)+x3*r(3));
phi2=x2*r(2)./(x1*r(1)+x2*r(2)+x3*r(3));
phi3=x3*r(3)./(x1*r(1)+x2*r(2)+x3*r(3));

% Evaluación de los pi(i)p-----
pihp1=(x1*p(1).*(x1*q(1)+x2*q(2)+x3*q(3))-x1*q(1).*...
(x1*p(1)+x2*p(2)+x3*p(3)))./(x1*q(1)+x2*q(2)+x3*q(3)).^2;
pihp2=(x2*p(2).*(x1*q(1)+x2*q(2)+x3*q(3))-x2*q(2).*...
(x1*p(1)+x2*p(2)+x3*p(3)))./(x1*q(1)+x2*q(2)+x3*q(3)).^2;
pihp3=(x3*p(3).*(x1*q(1)+x2*q(2)+x3*q(3))-x3*q(3).*...
(x1*p(1)+x2*p(2)+x3*p(3)))./(x1*q(1)+x2*q(2)+x3*q(3)).^2;

% Evaluación de los phi(i)p-----
phip1=(x1*p(4).*(x1*r(1)+x2*r(2)+x3*r(3))-x1*r(1).*...
(x1*p(4)+x2*p(5)+x3*p(6)))./(x1*r(1)+x2*r(2)+x3*r(3)).^2;
phip2=(x2*p(5).*(x1*r(1)+x2*r(2)+x3*r(3))-x2*r(2).*...
(x1*p(4)+x2*p(5)+x3*p(6)))./(x1*r(1)+x2*r(2)+x3*r(3)).^2;
phip3=(x3*p(6).*(x1*r(1)+x2*r(2)+x3*r(3))-x3*r(3).*...
(x1*p(4)+x2*p(5)+x3*p(6)))./(x1*r(1)+x2*r(2)+x3*r(3)).^2;

% Evaluación de los coef. l(i)-----
l(1)=10/2*(r(1)-q(1))-(r(1)-1);
l(2)=10/2*(r(2)-q(2))-(r(2)-1);
l(3)=10/2*(r(3)-q(3))-(r(3)-1);

%Evaluación de los coef. lp(i)-----
lp(1)=10/2*(p(4)-p(1))-p(4);
lp(2)=10/2*(p(5)-p(2))-p(5);
lp(3)=10/2*(p(6)-p(3))-p(6);

% Evaluación de dln(gamma3)inf(T)/dP-----
dlnG3infT=p(6)/r(3)-p(4)/r(1)+10/2*(p(3)*log(q(3))*...
r(1)/(q(1)*r(3))+q(3)*(1/(q(3)*r(1))*(r(1)* p(6)+...
q(3)*p(4))-1/(q(1)*r(3))*(r(3)*p(4)+q(1)*p(6))))-...
l(3)/r(1)^2*(r(1)*p(6)-r(3)*p(4))+(1-r(3)/r(1))*lp(3);

% Evaluación de dln(gamma3)(T)/dP-----
dlnG3T=phip3./x3+10/2*(p(3)*log(pih3./phi3)+ q(3)*...
(pihp3./pih3-phi3./phi3))+lp(3)- (phip3./x3.*(x1*...
l(1)+x2*l(2)+x3*l(3))+phi3./x3.*(x1*lp(1)+x2*lp(2)+...
x3*lp(3)));

% Evaluación de dln(gamma3)inf(CA)/dP-----
dlnG3infCA=p(3)*(1-log(tau(1,3))-tau(3,1));

```

```

% Evaluación de  $\ln(\gamma_3)(CA)/dP$ -----
a3=1-log(pih1*tau(1,3)+pih2*tau(2,3)+pih3*tau(3,3));
b3=pih1*tau(3,1)./(pih1*tau(1,1)+pih2*tau(2,1)+...
pih3*tau(3,1))+pih2*tau(3,2)./(pih1*tau(1,2)+pih2*...
tau(2,2)+pih3*tau(3,2))+pih3*tau(3,3)./(pih1*...
tau(1,3)+pih2*tau(2,3)+pih3*tau(3,3));
c3=(tau(1,3)*pihp1+tau(2,3)*pihp2+tau(3,3)*pihp3)./...
(tau(1,3)*pih1+tau(2,3)*pih2+tau(3,3)*pih3);
d3=(tau(3,1)*pihp1.*(tau(1,1)*pih1+tau(2,1)*pih2+...
tau(3,1)*pih3)-tau(3,1)*pih1.*(tau(1,1)*pihp1+...
tau(2,1)*pihp2+tau(3,1)*pihp3))./(tau(1,1)*pih1+...
tau(2,1)*pih2+tau(3,1)*pih3).^2;
f3=(tau(3,2)*pihp2.*(tau(1,2)*pih1+tau(2,2)*pih2+...
tau(3,2)*pih3)-tau(3,2)*pih2.*(tau(1,2)*pihp1+...
tau(2,2)*pihp2+tau(3,2)*pihp3))./(tau(1,2)*pih1+...
tau(2,2)*pih2+tau(3,2)*pih3).^2;
h3=(tau(3,3)*pihp3.*(tau(1,3)*pih1+tau(2,3)*pih2+...
tau(3,3)*pih3)-tau(3,3)*pih3.*(tau(1,3)*pihp1+...
tau(2,3)*pihp2+tau(3,3)*pihp3))./(tau(1,3)*pih1+...
tau(2,3)*pih2+tau(3,3)*pih3).^2;

dln $\gamma_3$ CA=p(3)*(a3-b3)-q(3)*(c3+d3+f3+h3);

% Evaluación de  $\ln(\gamma_{2inf})(T)/dP$ -----
dln $\gamma_{2inf}T$ =p(5)/r(2)-p(4)/r(1)+10/2*(p(2)*...
log(q(2)*r(1)/(q(1)*r(2)))+q(2)*(1/(q(2)*r(1))*...
(r(1)*p(5)+q(2)*p(4))-1/(q(1)*r(2))*(r(2)*p(4)+...
q(1)*p(5))))-1(2)/r(1)^2*(r(1)*p(5)-r(2)*p(4))+...
(1-r(2)/r(1))*lp(2);

% Evaluación de  $\ln(\gamma_2)(T)/dP$ -----
dln $\gamma_2T$ =pihp2./x2+10/2*(p(2)*log(pih2./phi2)+ q(2)*...
(pihp2./pih2-pihp2./phi2))+lp(2)-(pihp2./x2.*...
(x1*1(1)+x2*1(2)+x3*1(3))+phi2./x2.*(x1*lp(1)+x2*...
lp(2)+x3*lp(3)));

% Evaluación de  $\ln(\gamma_2)inf(CA)/dP$ -----
dln $\gamma_{2inf}CA$ =p(2)*(1-log(tau(1,2))-tau(2,1));

% Evaluación de  $\ln(\gamma_2)(CA)/dP$ -----
a2=1-log(pih1*tau(1,2)+pih2*tau(2,2)+pih3*tau(3,2));
b2=pih1*tau(2,1)./(pih1*tau(1,1)+pih2*tau(2,1)+...
pih3*tau(3,1))+pih2*tau(2,2)./(pih1*tau(1,2)+pih2*...
tau(2,2)+pih3*tau(3,2))+pih3*tau(2,3)./(pih1*...
tau(1,3)+pih2*tau(2,3)+pih3*tau(3,3));
c2=(tau(1,2)*pihp1+tau(2,2)*pihp2+tau(3,2)*pihp3)./...
(tau(1,2)*pih1+tau(2,2)*pih2+tau(3,2)*pih3);
d2=(tau(2,1)*pihp1.*(tau(1,1)*pih1+tau(2,1)*pih2+...
tau(3,1)*pih3)-tau(2,1)*pih1.*(tau(1,1)*pihp1+...
tau(2,1)*pihp2+tau(3,1)*pihp3))./(tau(1,1)*pih1+...
tau(2,1)*pih2+tau(3,1)*pih3).^2;
f2=(tau(2,2)*pihp2.*(tau(1,2)*pih1+tau(2,2)*pih2+...
tau(3,2)*pih3)-tau(2,2)*pih2.*(tau(1,2)*pihp1+...
tau(2,2)*pihp2+tau(3,2)*pihp3))./(tau(1,2)*pih1+...
tau(2,2)*pih2+tau(3,2)*pih3).^2;

```

```

h2=(tau(2,3)*pihp3.*(tau(1,3)*pih1+tau(2,3)*pih2+...
tau(3,3)*pih3)-tau(2,3)*pih3.*(tau(1,3)*pihp1+...
tau(2,3)*pihp2+tau(3,3)*pihp3))./(tau(1,3)*pih1+...
tau(2,3)*pih2+tau(3,3)*pih3).^2;

dlnG2CA=p(2)*(a2-b2)-q(2)*(c2+d2+f2+h2);

% Evaluación de dln(gamma3o)(LA)/dP-----
dlnG2LA=-z(2)^2*dAdP*(I.^0.5)./(1+b*I.^0.5);

% Evaluación de dln(gamma2o)(LA)/dP-----
dlnG3LA=-z(3)^2*dAdP*(I.^0.5)./(1+b*I.^0.5);

% Evaluación de la dln(gamma1)(T)/dP-----
dlnG1T=pihp1./x1+10/2*(p(1)*log(pih1./phil)+q(1)*...
(pihp1./pih1-pihp1./phil))+lp(1)-(pihp1./x1.*...
(x1*1(1)+x2*1(2)+x3*1(3))+phil./x1.*(x1*lp(1)+x2*...
lp(2)+x3*lp(3)));

% Evaluación de dln(gamma1)(LA)/dP-----
dlnG1LA=2*M(1)/b^3*(1+b*I.^0.5-1./(1+b*I.^0.5)- 2*...
log(1+b*I.^0.5))*dAdP;

% Evaluación de dln(gamma1)(CA)/dP-----
a1=1-log(pih1*tau(1,1)+pih2*tau(2,1)+pih3*tau(3,1));
b1=pih1*tau(1,1)./(pih1*tau(1,1)+pih2*tau(2,1)+...
pih3*tau(3,1))+pih2*tau(1,2)./(pih1*tau(1,2)+pih2*...
tau(2,2)+pih3*tau(3,2))+pih3*tau(1,3)./(pih1*...
tau(1,3)+pih2*tau(2,3)+pih3*tau(3,3));
c1=(tau(1,1)*pihp1+tau(2,1)*pihp2+tau(3,1)*pihp3)./...
(tau(1,1)*pih1+tau(2,1)*pih2+tau(3,1)*pih3);
d1=(tau(1,1)*pihp1.*(tau(1,1)*pih1+tau(2,1)*pih2+...
tau(3,1)*pih3)-tau(1,1)*pih1.*(tau(1,1)*pihp1+
tau(2,1)*pihp2+tau(3,1)*pihp3))./(tau(1,1)*pih1+
tau(2,1)*pih2+tau(3,1)*pih3).^2;
f1=(tau(1,2)*pihp2.*(tau(1,2)*pih1+tau(2,2)*pih2+...
tau(3,2)*pih3)-tau(1,2)*pih2.*(tau(1,2)*pihp1+...
tau(2,2)*pihp2+tau(3,2)*pihp3))./(tau(1,2)*pih1+...
tau(2,2)*pih2+tau(3,2)*pih3).^2;
h1=(tau(1,2)*pihp3.*(tau(1,3)*pih1+tau(2,3)*pih2+...
tau(3,3)*pih3)-tau(1,2)*pih3.*(tau(1,3)*pihp1+...
tau(2,3)*pihp2+tau(3,3)*pihp3))./(tau(1,3)*pih1+...
tau(2,3)*pih2+tau(3,3)*pih3).^2;

dlnG1CA=p(1)*(a1-b1)-q(1)*(c1+d1+f1+h1);

% Modelado de vE-----
vE=R*T*(x1.*(dlnG1CA+dlnG1LA+dlnG1T)+x2.*...
(dlnG2LA+dlnG2CA-dlnG2infCA+dlnG2T-dlnG2infT)+x3.*...
(dlnG3LA+dlnG3CA-dlnG3infCA+dlnG3T-dlnG3infT));

% Evaluación de vER-----
vER=R*T*(x1*F1P+x2*K2P+x3*K3P);

%Evaluación de la densidad de la solución-----
rhot=(x1*M(1)+x2*M(2)+x3*M(3))./(vER+vE); %[kg/m^3]

```

```

% Función a minimizar-----
for k=1:length(x2p)
    w=(qw-1)*length(x2p)+k;
    err1(w)=abs((rhot(k)-rho(k))/rho(k));
end
datos=length(x2p)+datos;
qw=qw+1;
exper(:,j)=x2p;
exper(:,j+1)=rhot;
end

err2=sum(err1)/(filas*ploteo);
err3=err2*100;

erre(i)=err3;

% Reciclar las variables usadas para este núcleo-----
clear datos qw f colum filas ploteo exper err1 T equis y x2p
clear rho x1p theta rhop F1P K2P K3P F2P vinf M I D1 Ao A1 D
clear beta dlnDdP A dAdP x1 x2 x3 nu tau g pih1 pih2 pih3 q
clear phi1 phi2 phi3 r pihp1 pihp2 pihp3 p phip1 phip2 phip3 l
clear lp dlng3infT dlng3T dlng3infCA a3 b3 c3 d3 f3 h3 dlng3CA
clear dlng2infT dlng2T dlng2infCA a2 b2 c2 d2 f2 h2 dlng2CA
clear dlng2LA z dlng3LA dlng1T dlng1LA a1 b1 c1 d1 f1 h1
clear dlng1CA vE vER rhot w datos gt temp data err2 err3 i j I
clear parv1 parv2 parv3 vinf2 vinf3

end

% Módulo de cálculo para las soluciones moleculares-----
m=0;
for m=1:solm
    if m==1

        % Etanol-----
        g=[0 496.8
            496.8 624.0];
        gt=[0 0.282
            0.282 0];
        r=[0.92 5.88];
        q=[1.4 5.88];
        M=[18.015 46.07]; % [kg/kmol];
        C=[1.648 0.27627 513.92 0.2331]; % parámetros para la...
        rho del etanol puro

        data=[0.02017    996.01    0.02017    993.21
              0.04164    990.15    0.04164    987.04
              0.06455    983.77    0.06455    980.34
              0.08905    976.87    0.08905    973.12
              0.11531    969.47    0.11531    965.41
              0.14353    961.59    0.14353    957.21
    
```

```

0.17393    953.23    0.17393    948.53
0.20678    944.41    0.20678    939.40
0.24239    935.15    0.24239    929.82
0.28111    925.45    0.28111    919.82
0.32338    915.33    0.32338    909.39
0.36970    904.81    0.36970    898.56
0.42070    893.89    0.42070    887.35
0.47710    882.59    0.47710    875.75
0.53983    870.93    0.53983    863.80
0.61001    858.92    0.61001    851.50
0.68904    846.57    0.68904    838.86
0.77873    833.89    0.77873    825.90
0.88137    820.90    0.88137    812.64];

temp=[273.15 283.15 293.15];

% Codificación de los parámetros-----
p(1)=o(1); %qpH2o
p(2)=o(11); %qpEtOH
p(3)=o(2); %rpH2o
p(4)=o(12); %rpEtOH

end

% Núcleo de cálculo para las soluciones moleculares-----

datos=0;
qw=1;
f=size(data);
column=f(2);
filas=f(1);
ploteo=column/2;
exper=zeros(filas,column);
err1=zeros(1,filas*ploteo);

for j=1:2:column
    T=temp(qw);
    equis=j;
    y=j+1;
    x2=data(:,equis);
    rho=data(:,y);
    x1=1-x2;

    theta=1-T/647.226;
    rhop=322*(1+B(1)*theta^(1/3)+B(2)*theta^(2/3)+B(3)*...
    theta^(5/3)+B(4)*theta^(16/3)+B(5)*theta^(43/3)+B(6)*...
    theta^(110/3)); % Densidad del agua pura [kg/m^3]
    rhos=M(2)*C(1)/C(2)^(1+(1-T/C(3))^C(4)); % Densidad...
    del soluto puro [kg/m^3]
    F1P=M(1)/(R*T*rhop); % [s^2m/kg]
    F2P=M(2)/(R*T*rhos); % [s^2m/kg]

% Modelo a ajustar-----
% Evaluación de los tau(i,j)-----

```

```

tau=[1 1;1 1];
tau(1,2)=exp(-(g(1,2)-g(2,2)+(gt(1,2)-gt(2,2))*(T-...
298.15))/T);
tau(2,1)=exp(-(g(2,1)-g(1,1)+(gt(2,1)-gt(1,1))*(T-...
298.15))/T);

% Evaluación de los pi(i)-----
pih1=x1*q(1)./(x1*q(1)+x2*q(2));
pih2=x2*q(2)./(x1*q(1)+x2*q(2));

% Evaluación de los phi(i)-----
phil=x1*r(1)./(x1*r(1)+x2*r(2));
phi2=x2*r(2)./(x1*r(1)+x2*r(2));

% Evaluación de los pi(i)p-----
pihp1=(x1*p(1).*(x1*q(1)+x2*q(2))-x1*q(1).*(x1*p(1)+...
x2*p(2)))./(x1*q(1)+x2*q(2)).^2;
pihp2=(x2*p(2).*(x1*q(1)+x2*q(2))-x2*q(2).*(x1*p(1)+...
x2*p(2)))./(x1*q(1)+x2*q(2)).^2;

% Evaluación de los phi(i)p-----
phip1=(x1*p(3).*(x1*r(1)+x2*r(2))-x1*r(1).*(x1*p(3)+...
x2*p(4)))./(x1*r(1)+x2*r(2)).^2;
phip2=(x2*p(4).*(x1*r(1)+x2*r(2))-x2*r(2).*(x1*p(3)+...
x2*p(4)))./(x1*r(1)+x2*r(2)).^2;

% Evaluación de los coef. l(i)-----
l(1)=10/2*(r(1)-q(1))-(r(1)-1);
l(2)=10/2*(r(2)-q(2))-(r(2)-1);

%Evaluación de los coef. lp(i)-----
lp(1)=10/2*(p(3)-p(1))-p(3);
lp(2)=10/2*(p(4)-p(2))-p(4);

% Evaluación de dln(gamma2)(T)/dP-----
dln2T=pihp2./x2+10/2*(p(2)*log(pih2./phi2)+q(2)*...
(pihp2./pih2-phip2./phi2))+lp(2)-(phip2./x2.*(x1*...
l(1)+x2*l(2))+phi2./x2.*(x1*lp(1)+x2*lp(2)));

% Evaluación de dln(gamma2)(CA)/dP-----
a2=1-log(pih1*tau(1,2)+pih2*tau(2,2));
b2=pih1*tau(2,1)./(pih1*tau(1,1)+pih2*tau(2,2))+...
pih2*tau(2,2)./(pih1*tau(1,2)+pih2*tau(2,2));
c2=(tau(1,2)*pihp1+tau(2,2)*pihp2)./(tau(1,2)*pih1+...
tau(2,2)*pih2);
d2=(tau(2,1)*pihp1.*(tau(1,1)*pih1+tau(2,1)*pih2)-...
tau(2,1)*pih1.*(tau(1,1)*pihp1+tau(2,1)*pihp2))./...
(tau(1,1)*pih1+tau(2,1)*pih2).^2;
f2=(tau(2,2)*pihp2.*(tau(1,2)*pih1+tau(2,2)*pih2)-...
tau(2,2)*pih2.*(tau(1,2)*pihp1+tau(2,2)*pihp2))./...
(tau(1,2)*pih1+tau(2,2)*pih2).^2;

dln2CA=p(2)*(a2-b2)-q(2)*(c2+d2+f2);

% Evaluación de dln(gamma1)(T)/dP-----
dln1T=phip1./x1+10/2*(p(1)*log(pih1./phil)+q(1)*...

```

```

(phihp1./pih1-phi1./phi1))+lp(1)-(phi1./x1.*...
(x1*l(1)+x2*l(2))+phi1./x1.*(x1*lp(1)+x2*lp(2)));

% Evaluación de  $\ln(\Gamma_1(CA)/dP)$ -----
a1=1-log(pih1*tau(1,1)+pih2*tau(2,1));
b1=pih1*tau(1,1)./(pih1*tau(1,1)+pih2*tau(2,1))+...
pih2*tau(1,2)./(pih1*tau(1,2)+pih2*tau(2,2));
c1=(tau(1,1)*pihp1+tau(2,1)*pihp2)./(tau(1,1)*pih1+
tau(2,1)*pih2);
d1=(tau(1,1)*pihp1.*(tau(1,1)*pih1+tau(2,1)*pih2)-...
tau(1,1)*pih1.*(tau(1,1)*pihp1+tau(2,1)*pihp2))./...
(tau(1,1)*pih1+tau(2,1)*pih2).^2;
f1=(tau(1,2)*pihp2.*(tau(1,2)*pih1+tau(2,2)*pih2)-...
tau(1,2)*pih2.*(tau(1,2)*pihp1+tau(2,2)*pihp2))./...
(tau(1,2)*pih1+tau(2,2)*pih2).^2;

dlnG1CA=p(1)*(a1-b1)-q(1)*(c1+d1+f1);

% Modelado de  $vE$ -----
vE=R*T*(x1.*(dlnG1CA+dlnG1T)+x2.*(dlnG2CA+dlnG2T));

% Evaluación de  $vER$ -----
vER=R*T*(x1*F1P+x2*F2P);

%Evaluación de la densidad de la solución-----
rhot=(x1*M(1)+x2*M(2))./(vER+vE); %[kg/m^3]

% Función a minimizar-----
for i=k:length(x2)
    w=(qw-1)*length(x2)+k;
    err1(w)=abs(rhot(k)-rho(k))/rho(k);
end
datos=length(x2)+datos;
qw=qw+1;
exper(:,j)=x2;
exper(:,j+1)=rhot;
end

err2=sum(err1)/(filas*ploteo);
err3=err2*100;

errm(m)=err3;

% Reciclar las variables usadas para este núcleo-----
clear datos qw f colum filas ploteo exper err1 T equis y x2p
clear rho xlp theta rhop F1P K2P K3P F2P vinf M I D1 Ao A1 D
clear beta dlnDdP A dAdP x1 x2 x3 nu tau g pih1 pih2 pih3 q
clear phi1 phi2 phi3 r pihp1 pihp2 pihp3 p phip1 phip2 phip3 l
clear lp dlnG3infT dlnG3T dlnG3infCA a3 b3 c3 d3 f3 h3 dlnG3CA
clear dlnG2infT dlnG2T dlnG2infCA a2 b2 c2 d2 f2 h2 dlnG2CA
clear dlnG2LA z dlnG3LA dlnG1T dlnG1LA a1 b1 c1 d1 f1 h1
clear dlnG1CA vE vER rhot w datos C gt temp data err2 err3 i j
clear I parv1 parv2 parv3 vinf2 vinf3

```

```
end  
  
% Impresión de los datos en pantalla-----  
  
error=[erre errm];  
display(error')  
errt=sum(error);
```

A.4. Bibliografía

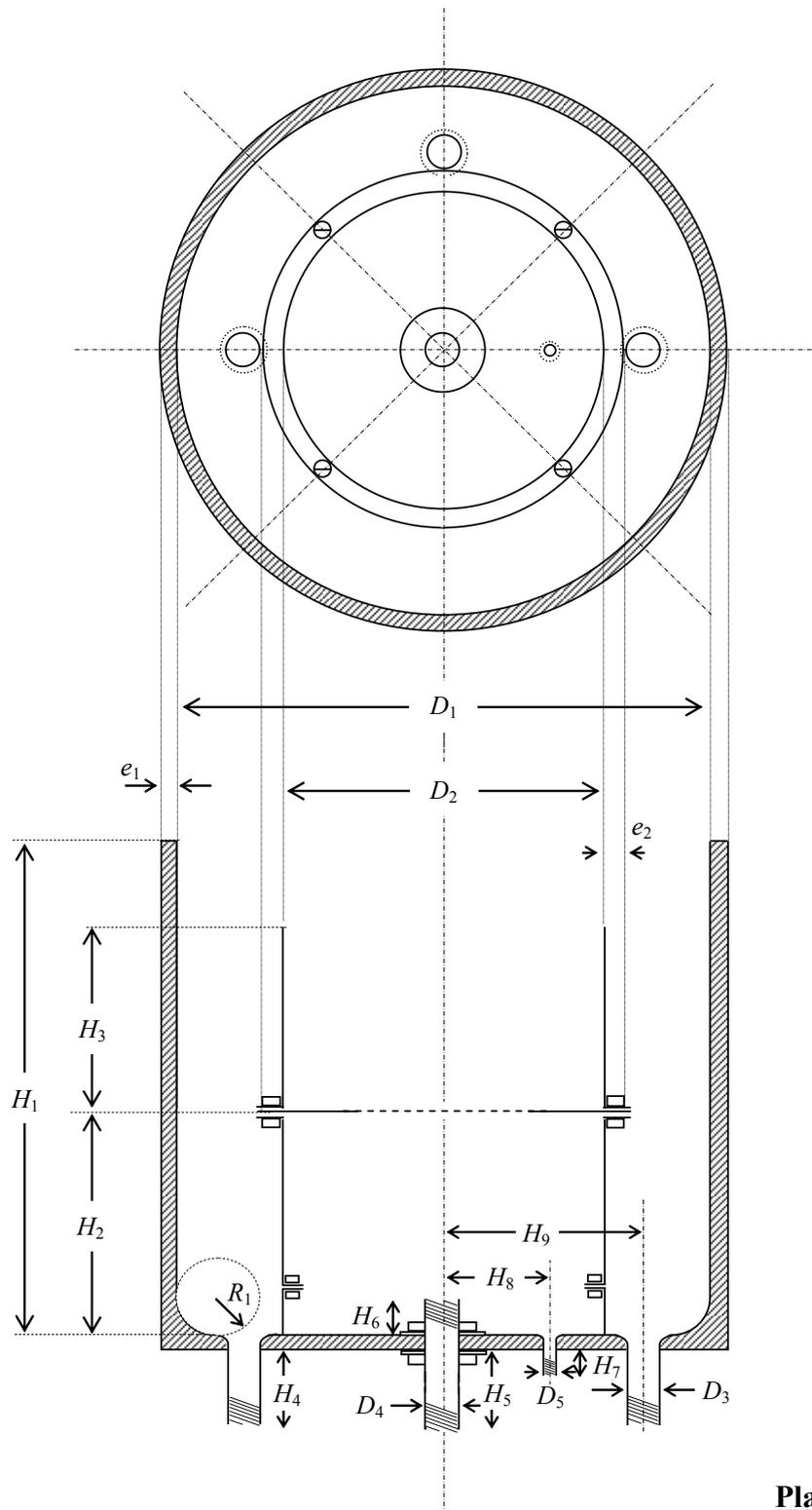
Brasil Floriano, W., Chaer Nascimento, M. A. 2004. Dielectric constant and density of water as a function of pressure at constant temperature. *Brazilian Journal of Physics* 34(1), 38–41.

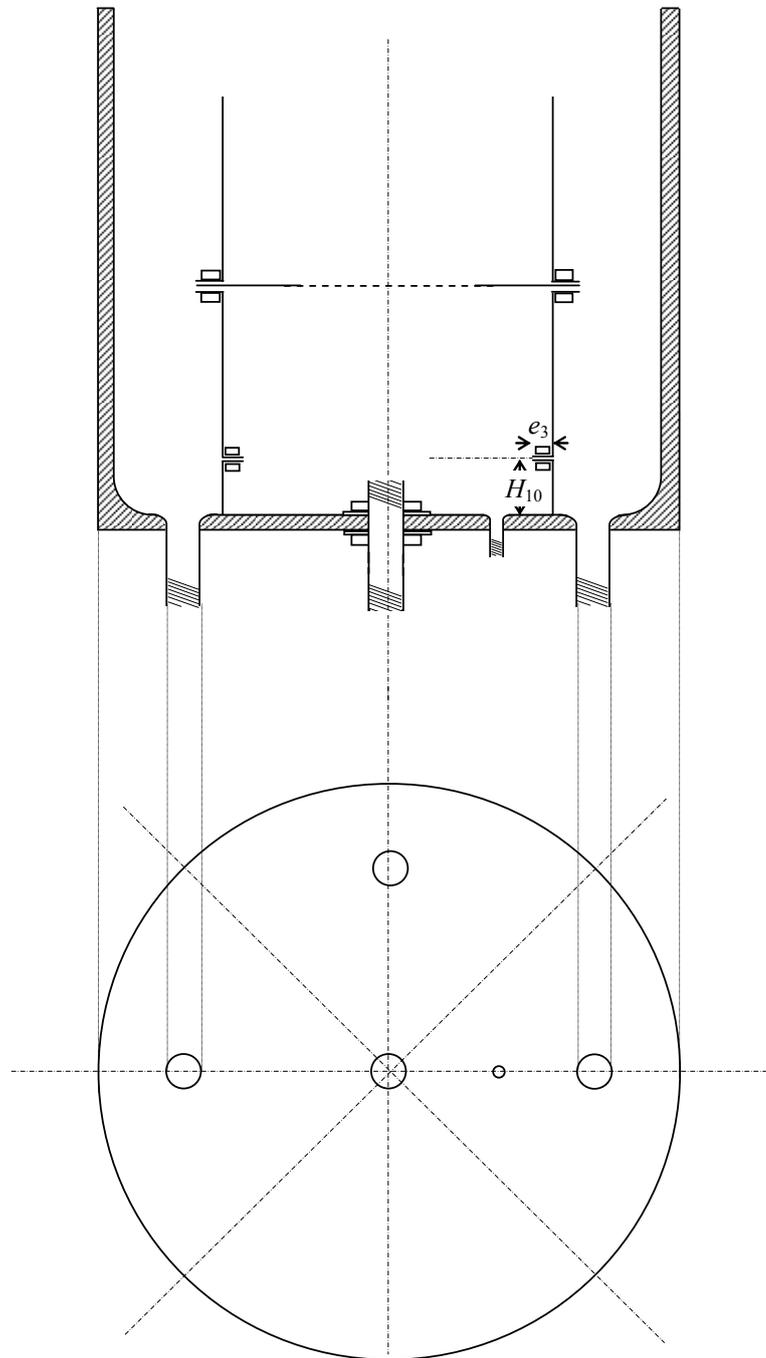
Walas, S. M. 1985. *Phase equilibria in chemical engineering*. Butterworth. Boston, MA.

Zafarani-Moattar, M. T., Sardroodi, J. J. 2003. Extension of self-consistent local-composition models for correlation of densities of aqueous electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilibria* 209, 1–11.

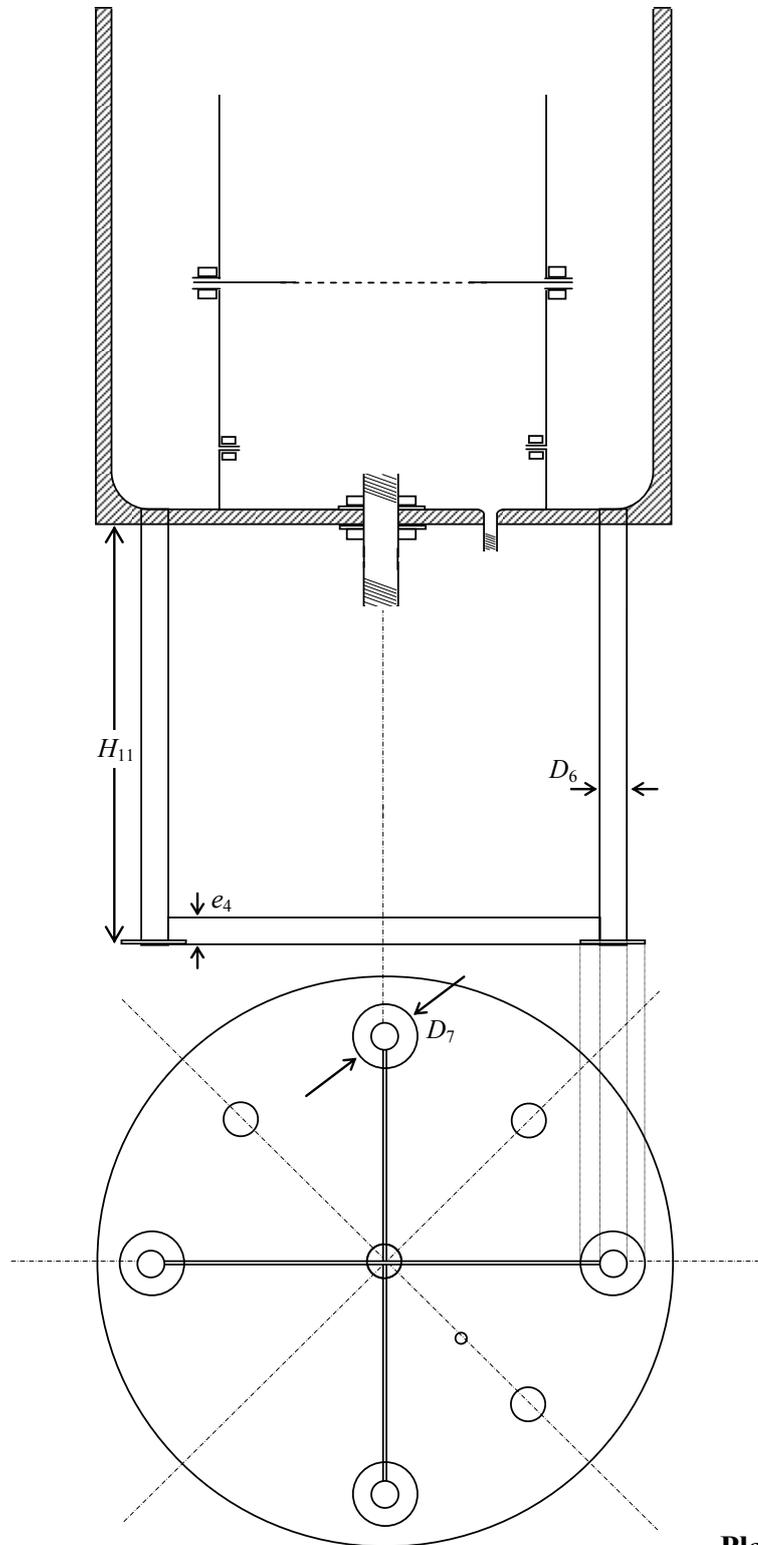
Apéndice B

B.1. Diagrama de la unidad de hidrofuidización





Plano 2



Plano 3

B.2. Detalle de dimensiones

Dimensión	Valor [mm]	Descripción	Plano
D_1	395	Diámetro del recipiente externo	1
D_2	250	Diámetro del tanque alimenticio y de la cámara	1
D_3	38,1	Diámetro del conducto de descarga	1
D_4	25,4	Diámetro del conducto de alimentación	1
D_5	12,7	Diámetro del conducto de purga de la cámara	1
D_6	25,4	Diámetro del caño soporte del equipo	3
D_7	60	Diámetro del disco que cumple la función de pie	3
e_1	25	Espesor del aislante externo	1
e_2	5	Espesor de la primera brida	1
e_3	5	Espesor de la segunda brida	2
e_4	25,4	Altura de la planchuela de la base	3
H_1	400	Altura del recipiente externo	1
H_2	170	Altura de la cámara pre-tanque alimenticio	1
H_3	100	Altura del tanque alimenticio	1
H_4	50	Longitud de los niples de descarga del tanque externo	1
H_5	50	Longitud de lo que sobresale hacia fuera del niple de alimentación	1
H_6	30	Longitud de lo que sobresale hacia adentro del niple de alimentación	1
H_7	30	Longitud del niple para purga del tanque interno	1
H_8	100	Posición del conducto de purga del tanque interno	1
H_9	150	Posición de los conductos de salida del tanque externo	1
H_{10}	60	Distancia desde la base de la segunda brida	2
H_{11}	400	Altura del soporte del equipo	3
R_1	10	Radio de curvatura del repujado interno	1

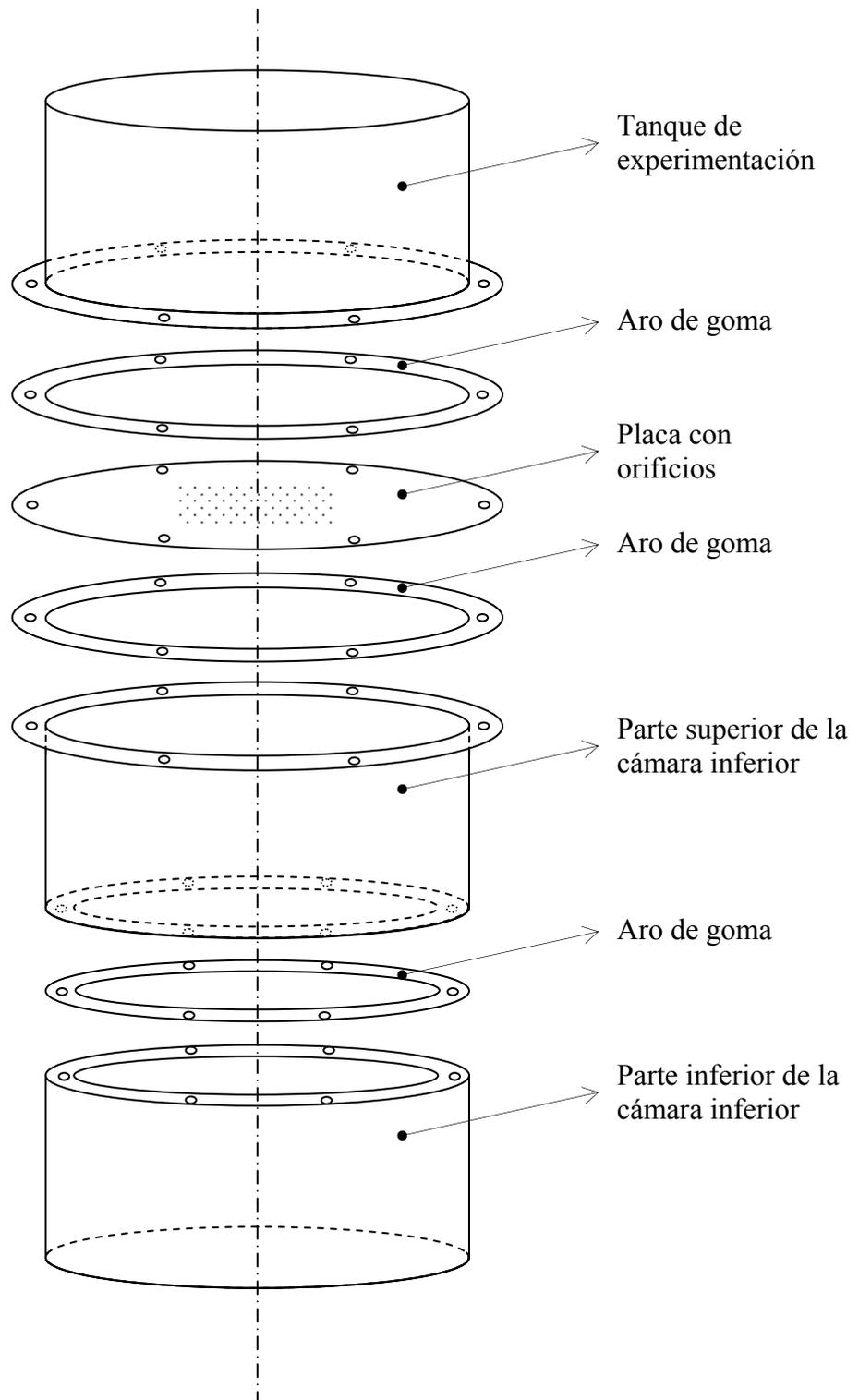
B.3. Detalle de materiales

Lugar	Material	Espesor [mm]	Descripción
Paredes internas	Acero inoxidable AISI 304	1,5	Pulida
Pared externa	Acero inoxidable AISI 304	1	Pulida
Aislante	Espuma de poliuretano	25	-
Aro superior de primera brida	Acero inoxidable AISI 304	2	Pulido
Aro inferior de primera brida	Acero inoxidable AISI 304	2	Pulido
Bulones para primera brida	Acero inoxidable AISI 304	-	Pulido
Placa con orificios	Acero inoxidable AISI 304	1,5	Pulida
Caños de soporte	Acero inoxidable AISI 304	-	Pulidos
Planchuelas de la base	Acero inoxidable AISI 304	>2	Pulida
Aro superior de segunda brida	Acero inoxidable AISI 304	2	Pulido
Aro inferior de segunda brida	Acero inoxidable AISI 304	2	Pulido
Bulones para segunda brida	Acero inoxidable AISI 304	-	Pulido
Disco de pie	Acero inoxidable AISI 304	2	Pulido

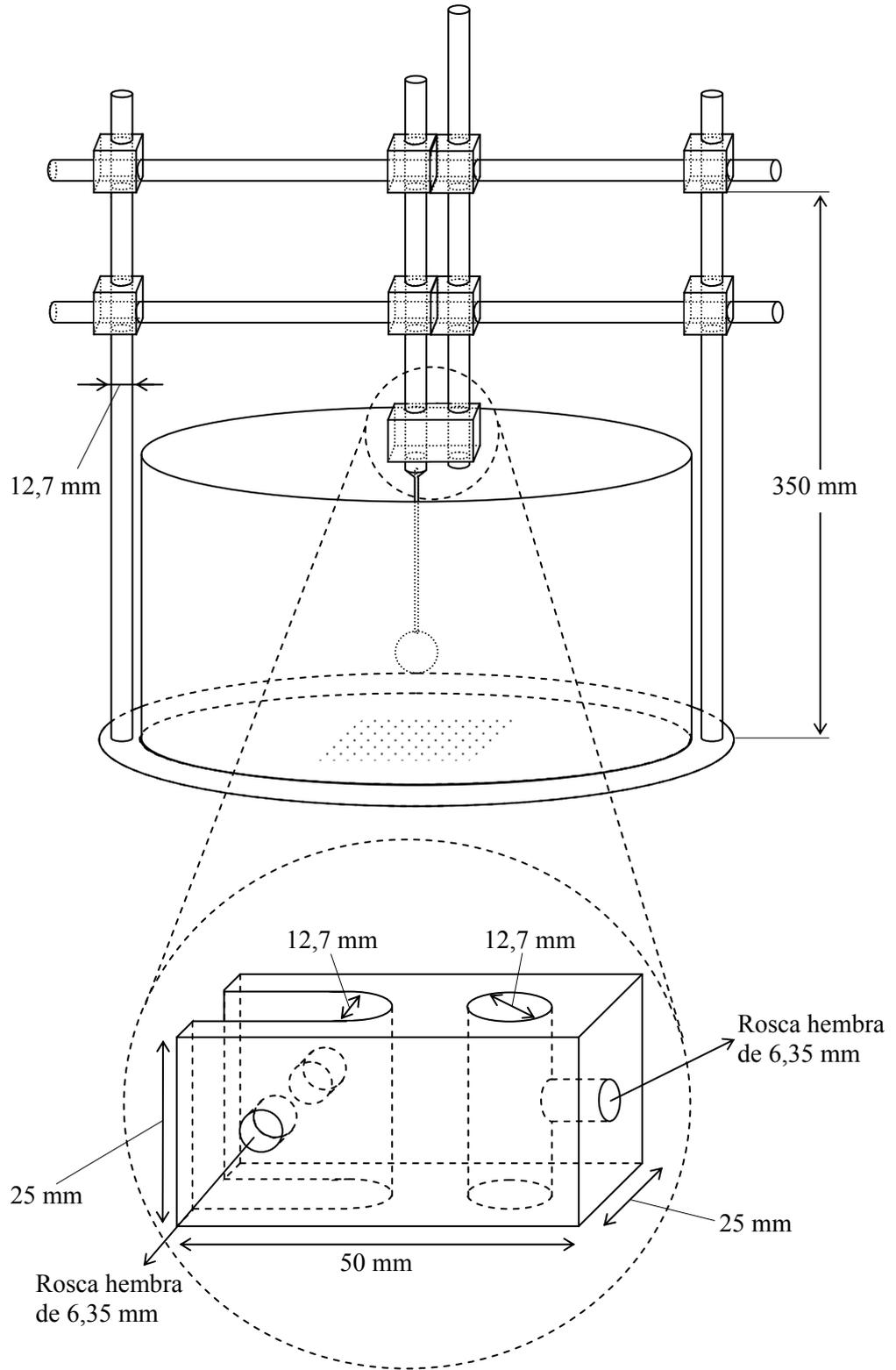
Observaciones:

- La rosca de los conductos de salida y entrada al tanque son internas.
- En las bridas el roscado de los tornillos se realizó en el aro de brida inferior. Las bridas no se sujetan con tuercas.
- Se colocó aislante en la parte superior del tubo de soporte (en el extremo soldado al tanque).

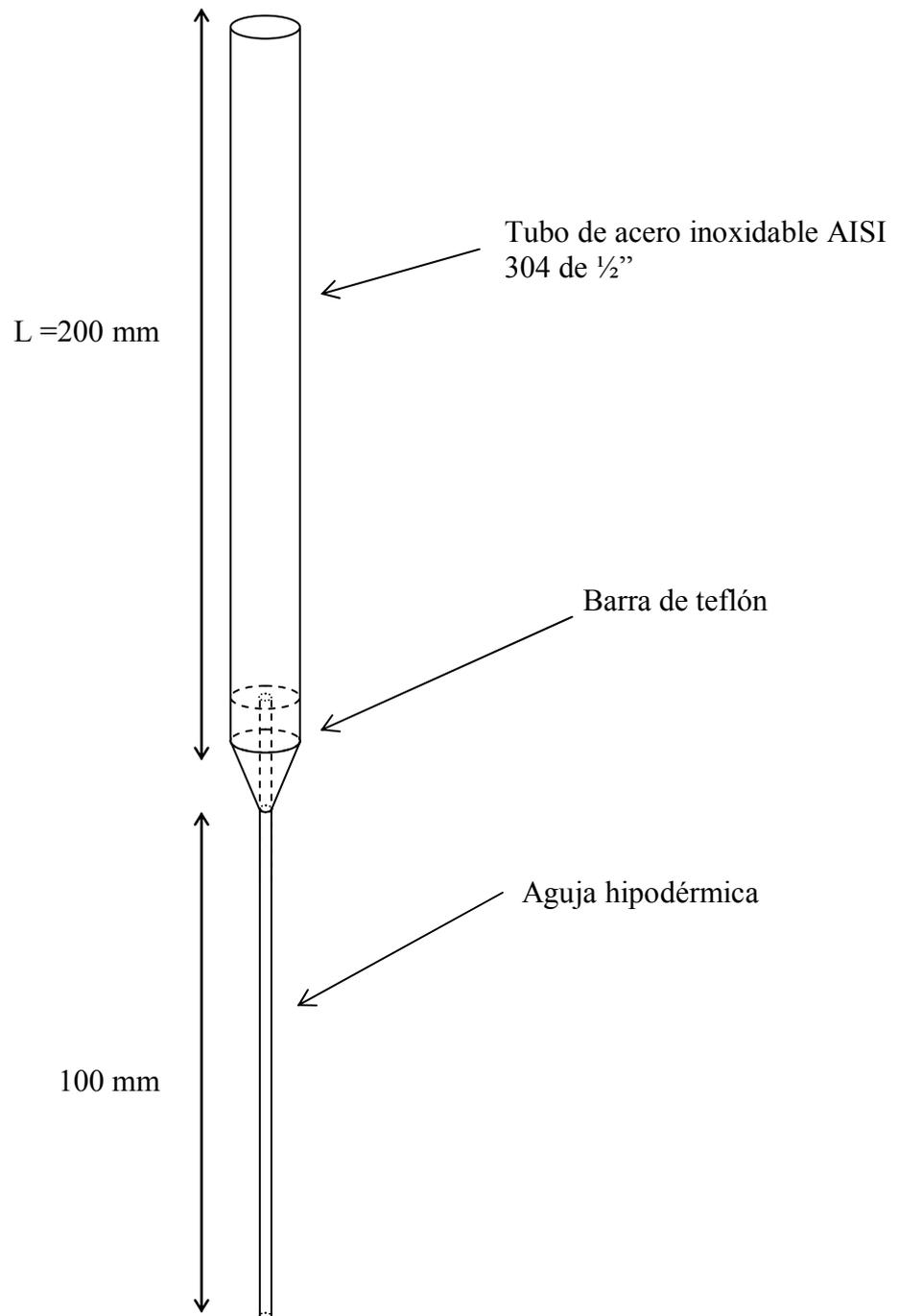
B.4. Tanque interno con la placa con orificios y las bridas



B.5. Rack para posicionar las muestras en el tanque de experimentación



B.6. Probeta para posicionar las muestras



Apéndice C

C.1. Programa icfld

Programa escrito en lenguaje Fortran 95 (Compaq Visual Fortran 6.1, Compaq Computer Corporation, Houston, USA) para implementar la resolución numérica planteada en la Sección 4.4.1 (Capítulo 4).

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

```
! Written by Susana Zorrilla (February 2003)
! Modified by Juan Manuel Peralta (January 2006)
```

```

program icfld

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

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

! Start of timed sequence
timeelapsed=secnds(0.0)

open(unit=1,file='data.dat',status='old')
open(unit=2,file='salida.sal',status='old')

read(1,*)aa,p,d1,ci,ca,ti,ta,h,zkm,tfo,zk0,zkf,cp0,cpf,
lrho,yw,tstop,nseg

! Some usual values are given
! aa=0.0096 (half thickness, cylinder radius or sphere
!          radius,m)
! p=1 (slab); p=2 (cylinder); p=3 (sphere)
! d1=4.e-11 (diffusion coefficient (Do/tau), m2/s)
! ci=0. (initial concentration, g/L)
! ca=260. (solution concentration, g/L)
! ti=20. (initial temperature, C)
! ta=-15. (ambient temperature, C)
! h=600. (heat transfer coefficient, W/m2 C)

```

```

!      km=1e-6      (mass transfer coefficient, m/s)
!      Tfo=-2.5    (apparent initial freezing point, C)
!      zk0=0.554   (thermal conductivity of the unfrozen state, W/mC)
!      zkf=1.28    (thermal conductivity of the frozen state, W/m C)
!      cp0=3430.   (specific heat of the unfrozen state, J/kg C)
!      cpf=1800    (specific heat of the frozen state, J/kg C)
!      rho=1000.   (density, kg/m3)
!      yw=0.83     (freezable water content, kg water/kg raw product)
!      tstop=1400. (final time, sec)
!      nseg=30     (number of nodes in x direction)

      ntem=141

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

! Constants for freezing point calculation (Rahman, page 110, eq.
! 2.10)
      a=59.278
      b=7.332
      e=544.427

! Generating equilibrium curve (0 to 0.23)
      tau=0.005
      do i=1,47
          xsc(i)=(i-1)*tau
          tfc(i)=(-1)*(a*xsc(i)+b*xsc(i)**2+e*xsc(i)**3+tfo)
      end do

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

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

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

! Set period of time for printing (sec)
      dsply=10.

! Set number of nodes
      nt=nseg+1

! Initialize the distance step
      deta=1./nseg

! Initialize secondary variables
      tyme=0.
      dt=0.05
      tpert=dt

```

```

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

! Initialize variables for mass transfer
do i=1,nt
    cold(i)=ci
    d(i)=dl*yw
    eb(i)=yw
    fiold(i)=eb(i)*ci
    fi(i)=fiold(i)
end do

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

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

    ! Calculate the freezing point
    tf(i)=(-1)*(a*xs(i)+b*xs(i)**2+e*xs(i)**3+tfo)
end do

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

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

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

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

! Time loop
300 tyme =tyme+dt

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

```

```

! Calculate time elapsed
deltatime=secnds(timeelapsed)

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

! Distance loop
! -----
! Mass transfer calculation
! -----
do i=1,nt
    d(i)=eb(i)*dl
end do

call mass(aa,p,nt,d,x,dt,cold,fiold,fi,ca,zkm,eb)

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

dt2=1./fx
if (dt2.lt.dt)then
    dt=dt2
end if

! Checking superficial node
dx1=x(nt)-x(nt-1)
x1=x(nt)-dx1/2.

ckx=(con(nt)+con(nt-1))/2.
vi=(x(nt)**p-x1**p)/p
fx=(x(nt)**(p-1)*h+x1**(p-1)*ckx/dx1)/(rn(nt)*cn(nt)*vi)

dt3=1./fx
if (dt3.lt.dt)then
    dt=dt3
end if

! Main calculation
do i=1,nt

```

```

        if(i.eq.1)then
            dx1=0
        else
            dx1=x(i)-x(i-1)
        end if

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

        if(i.eq.1)then
            qx1=0.
            a2=x2**(p-1)
            ck2=(con(i)+con(i+1))/2.
            qx2=a2*ck2*(t(i+1)-t(i))/dx2
            vi=x2**p/p

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

        elseif(i.eq.nt)then
            a1=x1**(p-1)
            ck1=(con(i)+con(i-1))/2.
            qx1=a1*ck1*(t(i)-t(i-1))/dx1
            a2=x(i)**(p-1)
            qx2=a2*h*(ta-t(i))
            vi=(x(i)**p-x1**p)/p

        end if

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

    end do

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

! -----
! Connection between mass transfer and heat transfer
! -----

```

```

do i=1,nt
  ! Calculate concentration in the occluded solution for
  ! new time
  xsaux=fi(i)/(rho*yw)

  ! Calculate the freezing point for new time
  tf(i)=(-1)*(a*xsaux+b*xsaux**2+e*xsaux**3+tfo)
end do

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

! Calculate the volume fraction for the new time
do i=1,nt
  if(t(i).lt.tf(i))then
    do k=1,47
      if(t(i).ge.tfc(k))then
        xs(i)=xsc(k)-(tfc(k)-t(i))/(tfc(k)-
1          tfc(k-1))*(xsc(k)-xsc(k-1))
        go to 50
      end if
    end do
50    continue

    c(i)=rho*xs(i)
    eb(i)=fi(i)/c(i)
  else
    eb(i)=yw
    c(i)=fi(i)/eb(i)
  end if
end do

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

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

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

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

```

```

! Calculate the average concentration
      call average (nt,p,aa,x,c,eb,cave)

! Print output temperature profiles
!       write(*,9) tyme,cave,(c(i),i=1,nt),(t(i),i=1,nt),
!   1       (eb(i),i=1,nt)
!       write(2,9) tyme,cave,(c(i),i=1,nt),(t(i),i=1,nt),
!   1       (eb(i),i=1,nt)

           write(*,9) tyme,cave,t(1)
           write(2,9) tyme,cave,t(1)

           ! Calculate time elapsed
!       deltetime=secnds(timeelapsed)
!
!       write(*,9) t(1),tyme/60.,cave,deltetime
!       write(2,9) t(1),tyme/60.,cave,deltetime

!       go to 10

           tprt=0.
end if

           tprt=tprt+dt

           go to 300

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

10      close (2)

           end

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

           subroutine mass(aa,p,nt,d,x,dt,cold,
1       fiold,fi,ca,zkm,eb)

           implicit real*8 (a-h,o-z)

           dimension x(100),eb(100)
           dimension d(100),cold(100)
           dimension fi(100),fiold(100)

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

```

```

dt2=1./fx
if (dt2.lt.dt)then
    dt=dt2
end if

! Checking superficial node

dx1=x(nt)-x(nt-1)
x1=x(nt)-dx1/2.

dif1=(d(nt)+d(nt-1))/2.
vi=(x(nt)**p-x1**p)/p
fx=(x(nt)**(p-1)*zkm+x1**(p-1)*dif1/dx1)/(vi*eb(nt-1))

dt3=1./fx
if (dt3.lt.dt)then
    dt=dt3
end if

! Main calculation
do i=1,nt

    if(i.eq.1)then
        dx1=0
    else
        dx1=x(i)-x(i-1)
    end if

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

    if(i.eq.1)then
        qx1=0.
        a2=x2**(p-1)
        dif2=(d(i)+d(i+1))/2.
        qx2=a2*dif2*(cold(i+1)-cold(i))/dx2
        vi=x2**p/p

    elseif(i.gt.1.and.i.lt.nt)then
        a1=x1**(p-1)
        dif1=(d(i)+d(i-1))/2.
        qx1=a1*dif1*(cold(i)-cold(i-1))/dx1
        a2=x2**(p-1)
        dif2=(d(i)+d(i+1))/2.
        qx2=a2*dif2*(cold(i+1)-cold(i))/dx2
        vi=(x2**p-x1**p)/p

    elseif(i.eq.nt)then
        a1=x1**(p-1)
        dif1=(d(i)+d(i-1))/2.
        qx1=a1*dif1*(cold(i)-cold(i-1))/dx1
        a2=x(i)**(p-1)
        qx2=a2*zkm*(ca-cold(i))
        vi=(x(i)**p-x1**p)/p
    end if
end do

```

```

!           qx1=0.
!           qx2=0.
!           vi=1.

        end if

        fi(i)=fiold(i)+dt*(qx2-qx1)/(vi)

    end do

    return

end

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

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

    implicit real*8 (a-h,o-z)

    dimension tf(100),t(100)
    dimension con(100),cn(100),rn(100)

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

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

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

            ! Calculate specific heat
            cn(i)=cp0

            ! Calculate density
            rn(i)=rho
        end if
    end do

    return

end

!-----
! Subrutina para calcular entalpía

```

```

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

implicit real*8 (a-h,o-z)

dimension tf(100),tc(141),he(100,141)

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

return

end

```

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

```

subroutine average(nt,p,aa,x,c,eb,cave)

implicit real*8 (a-h,o-z)

dimension x(100)
dimension c(100),eb(100)

aux=0.
do i=1,nt

  if(i.eq.1)then
    dx1=0
  else
    dx1=x(i)-x(i-1)
  end if

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

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

```

```
        vi=ax*c(i)*eb(i)
        aux=aux+vi
    end do

    cave=aux/(aa**p) ! Units of cave gr solute/Kg solid
    return

end
```

Apéndice D

D.1. Promediación del número de Nusselt sobre la esfera

Teniendo en cuenta que el número de Nusselt medio en toda la superficie de la esfera se puede calcular a partir de sus correspondientes valores locales sobre la misma superficie a través de:

$$\text{Nu} = \frac{1}{A_{\text{esfera}}} \int_{A_{\text{esfera}}} \text{Nu}_{\text{local}} \, dA \quad (\text{D.1})$$

y que el diferencial de área (dA) sobre la superficie de una esfera puede ser calculado en base a las coordenadas r , θ y φ (donde $0 < r < R$, $0 < \theta < 2\pi$ y $0 < \varphi < \pi$) como:

$$dA = R^2 \sin(\varphi) \, d\theta \, d\varphi \quad (\text{D.2})$$

la Ec. (D.1) resulta:

$$\text{Nu} = \frac{1}{A_{\text{esfera}}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \text{Nu}(\varphi) R^2 \sin(\varphi) \, d\theta \, d\varphi \quad (\text{D.3})$$

Finalmente, si se integra la Ec. (D.3) en todo el rango de θ , la Ec. (D.3) resulta:

$$\text{Nu} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \text{Nu}(\varphi) \sin(\varphi) \, d\varphi \quad (\text{D.4})$$

Esta última ecuación permite calcular el número de Nusselt medio en toda la superficie de la esfera a partir de sus correspondientes valores locales sobre la misma superficie.

D.2. Promediación del coeficiente de fricción sobre la esfera

Teniendo en cuenta que la fuerza de fricción total (F_f) sobre la superficie de la esfera (la cual se opone al flujo) se calcula en base a la componente en dirección del flujo principal de los esfuerzos viscosos sobre la pared ($\tau_{w,\perp}$):

$$F_f = \int_{A_{\text{esfera}}} \tau_{w,\perp} dA \quad (\text{D.5})$$

Considerando el diferencial de área definido a través de la Ec. (D.2), la Ec. (D.5) resulta:

$$F_f = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \tau_{w,\perp}(\varphi) R^2 \text{sen}(\varphi) d\theta d\varphi \quad (\text{D.6})$$

Teniendo en cuenta que la componente del vector de esfuerzos viscosos sobre la superficie de la esfera que se opone a la componente principal del flujo es (Figura D.1):

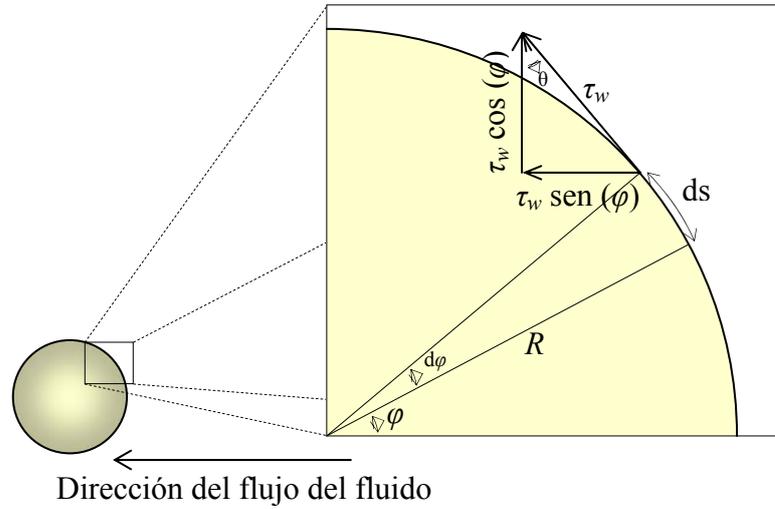


Figura D.1. Descomposición del vector τ_w sobre la pared de la esfera.

$$\tau_{w,\perp}(\varphi) = \tau_w(\varphi) \text{sen}(\varphi) \quad (\text{D.7})$$

Reemplazando la Ec. (D.7) en la Ec. (D.6) e integrando esta última ecuación en todo el rango de θ , se obtiene:

$$F_f = \int_0^{\pi} 2\pi R^2 \tau_w(\varphi) \text{sen}^2(\varphi) d\varphi \quad (\text{D.8})$$

Recordando que la fuerza de fricción actuará en todo el área de la esfera ($A_{\text{esfera}} = 4\pi R^2$), se puede definir los esfuerzos tangenciales a la superficie en toda la esfera:

$$\tau_{w,\text{esfera}} = \frac{F_f}{A_{\text{esfera}}} \quad (\text{D.9})$$

Finalmente, si se reemplaza la Ec. (D.9) en la Ec.(D.8), se divide por $\frac{1}{2}\rho v_0^2$ a ambos miembros de la ecuación y se tiene en cuenta la Ec. (5.21) (Capítulo 5), se obtiene:

$$C_f = \frac{1}{2} \int_0^\pi C_f(\varphi) \text{sen}^2(\varphi) d\varphi \quad (\text{D.10})$$

Esta última ecuación permite calcular el coeficiente de fricción total en toda la superficie de la esfera a partir de sus correspondientes valores locales.

D.3. Promediación del coeficiente de presión sobre la esfera

Teniendo en cuenta que la fuerza de presión total (F_p) sobre la superficie de la esfera (la cual se opone al flujo) se calcula en base a la componente en dirección del flujo principal de la presión sobre la pared (p):

$$F_p = \int_{A_{\text{esfera}}} p dA \quad (\text{D.11})$$

Considerando el diferencial de área definido a través de la Ec. (D.2), la Ec. (D.11) resulta:

$$F_p = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi p(\varphi) R^2 \text{sen}(\varphi) d\theta d\varphi \quad (\text{D.12})$$

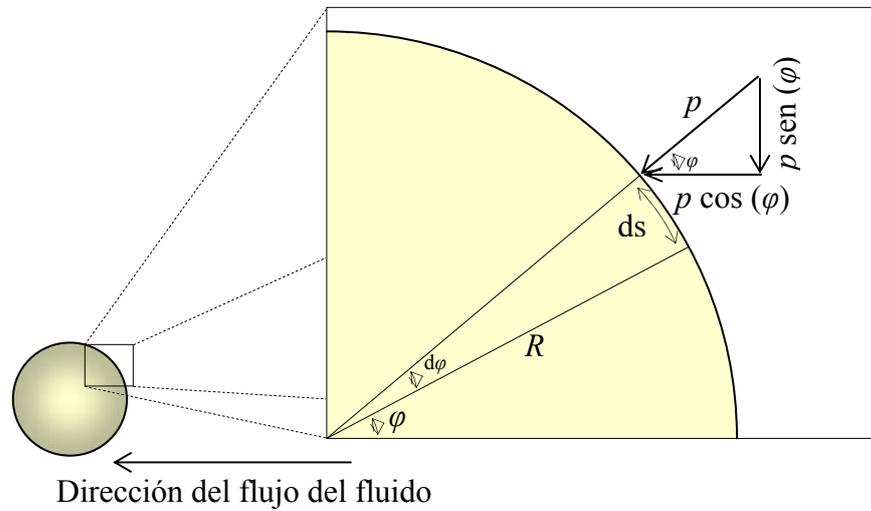


Figura D.2. Descomposición de la presión sobre la pared de la esfera.

Teniendo en cuenta que la componente de la presión sobre la superficie de la esfera que se opone a la componente principal del flujo es (Figura D.2):

$$p_{\text{flujo}} = p \cos(\varphi) \quad (\text{D.13})$$

Reemplazando la Ec. (D.13) en la Ec. (D.12) e integrando esta última ecuación en todo el rango de θ , se obtiene:

$$F_p = \int_0^{\pi} 2\pi R^2 p \cos(\varphi) \sin(\varphi) d\varphi \quad (\text{D.14})$$

Recordando que la fuerza que generará la presión del fluido actuará sobre el área proyectada de la esfera sobre la corriente principal de flujo ($A_{\text{proyectada}} = \pi R^2$), se

puede definir la presión total que actúa sobre la superficie de la esfera por acción del flujo como:

$$P_{\text{total}} = \frac{F_p}{A_{\text{proyectada}}} \quad (\text{D.15})$$

Finalmente, si se reemplaza la Ec. (D.15) en la Ec. (D.14), se divide por $\frac{1}{2} \rho v_0^2$ a ambos miembros de la ecuación, se tiene en cuenta la Ec. (5.22) (Capítulo 5) y se recuerda que $\text{sen}(2\varphi) = 2 \text{sen}(\varphi) \cos(\varphi)$, se obtiene:

$$C_p = \int_0^{\pi} C_p(\varphi) \text{sen}(2\varphi) d\varphi \quad (\text{D.16})$$

Esta última ecuación permite calcular el coeficiente de presión total en toda la superficie de la esfera a partir de sus correspondientes valores locales.

Apéndice E

E.1. Aplicación del método del volumen de control a la ecuación de balance de energía para el alimento

La ecuación de balance de energía usada en el Capítulo 6 para el alimento es la siguiente:

$$\langle \rho \rangle \frac{\partial \langle h \rangle}{\partial t} = \underline{\nabla} \cdot (k_{eff} \underline{\nabla} \langle T \rangle) \quad (E.1)$$

Integrando la Ec. (E.1) en un volumen arbitrario V se tiene:

$$\int_V \langle \rho \rangle \frac{\partial \langle h \rangle}{\partial t} dV = \int_V \underline{\nabla} \cdot (k_{eff} \underline{\nabla} \langle T \rangle) dV \quad (E.2)$$

Teniendo en cuenta que el alimento es incompresible, por lo tanto $\langle \rho \rangle$ es constante y la integral en el volumen no depende del tiempo. Entonces la Ec. (E.2) resulta:

$$\langle \rho \rangle \frac{\partial}{\partial t} \int_V \langle h \rangle dV = \int_V \underline{\nabla} \cdot (k_{eff} \underline{\nabla} \langle T \rangle) dV \quad (E.3)$$

El teorema de la divergencia para una cantidad vectorial Φ :

$$\int_V \underline{\nabla} \cdot \underline{\Phi} \, dV = \int_A \underline{n} \cdot \underline{\Phi} \, dA \quad (\text{E.4})$$

Por lo tanto, si aplicamos la Ec. (E.4) al segundo término de la Ec. (E.3) se tiene:

$$\langle \rho \rangle \frac{\partial}{\partial t} \int_V \langle h \rangle \, dV = \int_A (k_{eff} \underline{\nabla} \langle T \rangle) \cdot \underline{n} \, dA \quad (\text{E.5})$$

Teniendo en cuenta que la entalpía promediada no depende del volumen de la partícula material debido a que la misma ya se promedió en dicho volumen y por lo tanto el valor promediado de la entalpía es constante en dicho volumen, la Ec. (E.5) resulta:

$$\langle \rho \rangle \frac{\partial}{\partial t} (\langle h \rangle V) = \int_A k_{eff} (\underline{\nabla} \langle T \rangle) \cdot \underline{n} \, dA \quad (\text{E.6})$$

Efectuando la multiplicación escalar en el argumento de la integral del segundo miembro de la Ec. (E.6), se obtiene:

$$V \langle \rho \rangle \frac{\partial \langle h \rangle}{\partial t} = \int_A k_{eff} \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial n} \, dA \quad (\text{E.7})$$

La Ec. (E.7) se puede resolver por el método de diferencias finitas (Ec. (6.12), Capítulo 6).

E.2. Aplicación del método del volumen de control a la ecuación de balance de materia para el alimento

La ecuación de balance de materia usada en el Capítulo 6 para el alimento es la siguiente:

$$\frac{\partial(\varepsilon_{\beta}\langle\rho_2\rangle^{\beta})}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\langle\rho_{\beta}\rangle^{\beta} D_{eff} \nabla \left(\frac{\langle\rho_2\rangle^{\beta}}{\langle\rho_{\beta}\rangle^{\beta}} \right) \right] \quad (E.9)$$

Integrando la Ec. (E.9) en un volumen arbitrario V se tiene:

$$\int_V \frac{\partial(\varepsilon_{\beta}\langle\rho_2\rangle^{\beta})}{\partial t} dV = \int_V \nabla \cdot \left[\langle\rho_{\beta}\rangle^{\beta} D_{eff} \nabla \left(\frac{\langle\rho_2\rangle^{\beta}}{\langle\rho_{\beta}\rangle^{\beta}} \right) \right] dV \quad (E.10)$$

Como la integral del miembro de la izquierda no depende del tiempo:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \varepsilon_{\beta}\langle\rho_2\rangle^{\beta} dV = \int_V \nabla \cdot \left[\langle\rho_{\beta}\rangle^{\beta} D_{eff} \nabla \left(\frac{\langle\rho_2\rangle^{\beta}}{\langle\rho_{\beta}\rangle^{\beta}} \right) \right] dV \quad (E.11)$$

Aplicando el teorema de la divergencia (Ec. (E.4)) al segundo miembro de la Ec. (E.11):

$$V \frac{\partial\langle\varepsilon_{\beta}\langle\rho_2\rangle^{\beta}\rangle}{\partial t} = \int_A \left[\langle\rho_{\beta}\rangle^{\beta} D_{eff} \nabla \left(\frac{\langle\rho_2\rangle^{\beta}}{\langle\rho_{\beta}\rangle^{\beta}} \right) \right] \cdot \mathbf{n} dA \quad (E.12)$$

Teniendo en cuenta que suponemos que la densidad del líquido ocluido $\langle \rho_\beta \rangle^\beta$ en los poros es constante:

$$V \frac{\partial \langle \varepsilon_\beta \langle \rho_2 \rangle^\beta \rangle}{\partial t} = \int_A [D_{eff} \nabla \langle \rho_2 \rangle^\beta] \cdot \underline{n} \, dA \quad (E.13)$$

La Ec. (E.13) se puede resolver por el método de diferencias finitas (Ec. (6.16), Capítulo 6).

E.3. Consideraciones geométricas de la discretización de las ecuaciones de balance para el interior del alimento

Para efectuar la discretización de las ecuaciones de balances de energía y materia para el interior del alimento (Ecs. (6.12) y (6.16), Capítulo 6) se usaron factores geométricos propios de la geometría esférica. El cálculo de los mismos se deriva de considerar que para un elemento diferencial de esfera (Figura E.1) su volumen se puede calcular de la siguiente forma:

$$dV = r^2 \, \text{sen}(\varphi) \, dr \, d\varphi \, d\theta \quad (E.14)$$

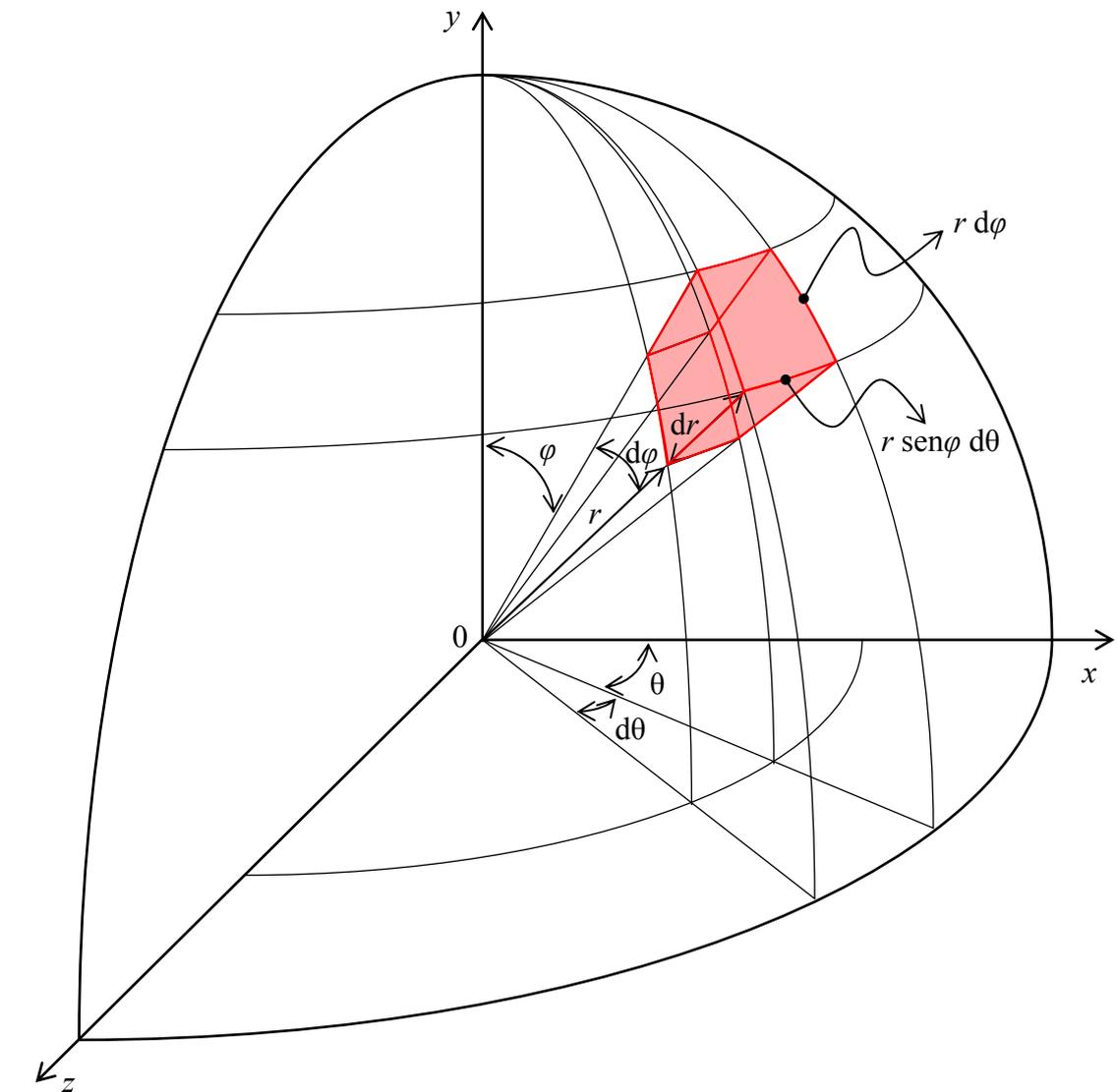


Figura E.1. Elemento diferencial de volumen de una esfera.

Por otro lado, las áreas superficiales del elemento de volumen de la Figura E.1. son:

$$dA = r^2 \operatorname{sen}(\varphi) d\varphi d\theta \quad \text{en la dirección } r \quad (\text{E.15})$$

$$dA = r \, dr \, d\varphi \quad \text{en la dirección } \theta \quad (E.16)$$

$$dA = r \, \text{sen}(\varphi) \, dr \, d\theta \quad \text{en la dirección } \varphi \quad (E.17)$$

Por último, los diferenciales de distancia se calcularon mediante:

$$dr|_{\text{distancia}} = dr \quad (E.18)$$

$$d\theta|_{\text{distancia}} = r \, \text{sen}(\varphi) \, d\theta \quad (E.19)$$

$$d\varphi|_{\text{distancia}} = r \, d\varphi \quad (E.20)$$

E.4. Programa HF3DSphere

Programa escrito en lenguaje Fortran 95 (Compaq Visual Fortran 6.1, Compaq Computer Corporation, Houston, USA) para implementar la resolución numérica planteada en la Sección 6.3.1.2 (Capítulo 6).

```
! Programa para estudiar la transferencia de materia y energía
! en una esfera 3-D durante el proceso de ICF
! Jet colineal a la esfera
```

```
! Written by Juan Manuel Peralta (September 2007)
```

```
program HF3DSphere

implicit real*8 (a-h,o-z)
character condi*16, Altura*2
external mass,properties,enthalpy,average
```

```

dimension x(60),y(30),z(60)
dimension c(60,30,60),cold(60,30,60),d(60,30,60)
dimension tc(141),he(60,30,60,141)
dimension t(60,30,60),hn(60,30,60),hnold(60,30,60)
dimension rn(60,30,60),cn(60,30,60),con(60,30,60)
dimension tf(60,30,60),xs(60,30,60)
dimension eb(60,30,60),fi(60,30,60),fiold(60,30,60)
dimension xsc(50),tfc(50)
dimension hsu(60),zkm(60),zpart(5,27000)

! Start of timed sequence
timeelapsed=secnds(0.0)

open(unit=1,file='data.dat',status='old')
open(unit=3,file='partial.dat',status='old')
read(1,*)aa,bb,cc,dlt,ci,ca,ti,ta,eb0,h,zk0,zkf,cp0,cpf,
lrho,yw,tf0,tstop,nsegx,nsegy,nsegz,ijm,condi

if(ijm.eq.2) then
    open(unit=2,file=condi,status='old',position='append')
else
    open(unit=2,file=condi,status='new')
end if

! Some usual values are given
! aa=r=0.01          (sphere radius,m)
! bb=theta=2*pi     (segment of theta angle,rad)
! cc=phi=pi         (segment of phi angle,rad)
! dl=3.55e-10       (diffusion coefficient, m2/s)
! ci=0.             (initial concentration, g/L)
! ca=274.6          (solution concentration, g/L)
! ti=15.            (initial temperature, C)
! ta=-15.           (ambient temperature, C)
! eb0=0.8685        (initial volume fraction of liquid phase, m3
!                   liquid/m3 total volume)
! h=1000.           (mean heat transfer coefficient, W/m2 C)
! zk0=0.554         (thermal conductivity of the unfrozen state,
!                   W/mC)
! zkf=1.282         (thermal conductivity of the frozen state,
!                   W/m C)
! cp0=3430.         (specific heat of the unfrozen state, J/kg
!                   C)
! cpf=1800          (specific heat of the frozen state, J/kg C)
! rho=1000.         (density, kg/m3)
! yw=0.8685        (freezable water content, kg water/kg raw
!                   product)
! tf0=2.1           (-tf due to soluble solids other than the
!                   main solute, C)
! tstop=1400.       (final time, sec)
! nsegx=29          (number of nodes in r direction)
! nsegy=29          (number of nodes in theta direction)
! nsegz=29          (number of nodes in phi direction)
! ijm=1 or 2        (start condition: 1) run start from the
!                   initial conditions, 2)run start from data
!                   stored in partial.sal)
! condi=            (name of the file of results. For

```

```

!                               example: 'C23T10D2Q1H1.sal')
      ntem=141

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

! Constants for freezing point calculation (Rahman, page 110, eq.
! 2.10)
      a=59.278
      b=7.332
      e=544.427

! Generating equilibrium curve (0 to 0.23)
      tau=0.005
      do i=1,47
          xsc(i)=(i-1)*tau
          tfc(i)=(-1)*(tf0+a*xsc(i)+b*xsc(i)**2+e*xsc(i)**3)
      end do

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

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

! Pi number
      pi=3.14159265358979323846264338327950288419716939937510

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

! Set period of time for printing (sec)
      dsply=1.

! Set number of nodes
      ntx=nsegx+1
      nty=nsegy+1
      ntz=nsegz+1

! Initialize the distance step
      detax=1./nsegx
      detay=1./nsegy
      detaz=1./nsegz

! Initialize secondary variables
      if(ijm.eq.2)then
          read(3,*) zpart
          do i=1,ntx
              do j=1,nty
                  do k=1,ntz
                      l=(i-1)*nty*ntz+(j-1)*ntz+k
                      tyme=zpart(1,1)
                  end do
              end do
          end do
      end if

```

```

                                dt=zpart(2,1)
                                c(i,j,k)=zpart(3,1)
                                t(i,j,k)=zpart(4,1)
                                eb(i,j,k)=zpart(5,1)
                            end do
                        end do
                    end do

                else
                    tyme=0.
                    dt=0.005
                end if

                tprt=dt
                dl=dlt/9.6

! Initialize variables for zkm calculation
                rhosn=-4.597202e-1*ta+1.1818e3
                zmusn=2.92914e-3*ta**2.-8.07091e-2*ta+2.80464
                Dsn=(-0.0224689e-10*(ca/rhosn)**(1./4.)+0.139099e-
1                10*(ca/rhosn)+14.20828e-10*(ca/rhosn)**4.+0.0493216e-
1                10)*(ta+273.15)/zmusn
                Cpsn=(8.949592e-4*ta+3.3394)*1000
                zksn=1.59936e-3*ta+5.44e-1

! Initialize variables
! Log discretization in r direction
                do i=1,ntx
                    x(i)=dlog10(1+9*(i-1)*detax)*aa
                end do

! Linear discretization in theta direction
                do j=1,nty
                    y(j)=(j-1)*detay*bb
                end do

! Linear discretization in phi direction
                do k=1,ntz
                    z(k)=(k-1)*detaz*cc
                end do

! Initialize variables for mass transfer
                if (ijm.eq.1)then
                    do i=1,ntx
                        do j=1,nty
                            do k=1,ntz
                                cold(i,j,k)=ci
                                d(i,j,k)=d1*eb0
                                eb(i,j,k)=eb0
                                fiold(i,j,k)=eb(i,j,k)*ci
                                fi(i,j,k)=fiold(i,j,k)
                            end do
                        end do
                    end do
                else

```

```

do i=1,ntx
  do j=1,nty
    do k=1,ntz
      cold(i,j,k)=c(i,j,k)
      d(i,j,k)=d1*eb(i,j,k)
      fiold(i,j,k)=eb(i,j,k)*c(i,j,k)
      fi(i,j,k)=fiold(i,j,k)
    end do
  end do
end do
end if

fia=ca*eb0

! Initialize hsu and zkm
iAltura=index(condi,'H')
Altura=condi(ialtura+1:ialtura+1)

if(Altura.eq.'1') then
  do k=1,ntz
    hsu(k)=(-5.5768085881E+02*z(k)**6+
1      4.8664872201E+03*z(k)**5-
1      1.2916207085E+04*z(k)**4+1.7749421574E+03*z(k)
1      **3+4.4317423339E+04*z(k)**2-7.3233302085E+04*z(k)
1      +4.6520986329E+04)
  end do

else if(Altura.eq.'5') then
  do k=1,ntz
    hsu(k)=(-3.1996003061e+02*z(k)**6+
1      3.7258467798E+03*z(k)**5-1.5690114481E+04*z(k)
1      **4+2.9553567397E+04*z(k)**3+-2.2303647022E+04
1      *z(k)**2-4.9589967705E+03*z(k)+
1      1.9702846568E+04)
  end do
end if

do k=1,ntz
!   hsu(k)=h
   zkm(k)=hsu(k)*(Dsn/(zksn*(Cpsn*rhosn)**(1./2.)))
1   *(2./3.)
end do

! Initialize variables for heat transfer
if(ijm.eq.1)then
  do i=1,ntx
    do j=1,nty
      do k=1,ntz
        t(i,j,k)=ti
      end do
    end do
  end do
end if

do i=1,ntx
do j=1,nty

```

```

do k=1,ntz
  ! Calculate concentration in the occluded solution
  xs(i,j,k)=c(i,j,k)/rho

  ! Calculate the freezing point
  tf(i,j,k)=(-1)*(tf0+a*xs(i,j,k)+b*xs(i,j,k)**2
1    +e*xs(i,j,k)**3)
end do
end do
end do

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

call enthalpy(ntx,nty,ntz,ntem,tf,tzero,tref,tc,
1 cp0,cpf,yw,dh0,he)

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

! Writing the position
if(ijm.eq.1)then
  write(*,9) (x(i),i=1,ntx)
  write(2,9) (x(i),i=1,ntx)

  write(*,9) (y(j),j=1,nty)
  write(2,9) (y(j),j=1,nty)

  write(*,9) (z(k),k=1,ntz)
  write(2,9) (z(k),k=1,ntz)
end if

! Time loop
300 tyme =tyme+dt

! Warning message
if(tyme.gt.tstop)then
  ! Calculate the average concentration
  call average (ntx,nty,ntz,aa,bb,cc,x,y,z,c,eb,cave)

  ! Calculate time elapsed

```

```

                                deltatime=secnds(timeelapsed)

! Printing
      write(*,9) tyme !,cave,(c(i,1,1),i=1,ntx),
1      (t(i,1,1),i=1,ntx)
      write(2,9) tyme !,cave,(c(i,1,1),i=1,ntx),
1      (t(i,1,1),i=1,ntx)

      write(*,4)deltatime
      write(2,4)deltatime

      write(*,3)
      write(2,3)
      go to 10
    end if

! Distance loop
! -----
! Mass transfer calculation
! -----
      do i=1,ntx
      do j=1,nty
      do k=1,ntz
          d(i,j,k)=eb(i,j,k)*d1
      end do
      end do
      end do

      call mass(aa,bb,cc,ntx,nty,ntz,d,x,y,z,dt,cold,
1      eb,ca,zkm,pi,fiold,fi)

! -----
! Heat transfer calculation
! -----
! Checking stability
! Checking (ntx,j,1) (stagnation point)

      !Calculating fx1

      dx1=x(ntx)-x(ntx-1)
      dx2=0.
      x1=x(ntx)-dx1/2.
      x2=x(ntx)+dx2/2.

      dz1=0.
      dz2=z(2)-z(1)
      z1=z(1)-dz1/2.
      z2=z(1)+dz2/2.
      dz2d=x(ntx)*(z(2)-z(1))

      vi=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))

      fx1=0.
      do j=1,nty
      if(j.eq.1)then
          dy1=0.

```

```

else
    dy1=y(j)-y(j-1)
end if

if (j.eq.nty)then
    dy2=0.
else
    dy2=y(j+1)-y(j)
end if

y1=y(j)-dy1/2.
y2=y(j)+dy2/2.

a2=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(y2-y1)*sin(z2)
ck2=(con(ntx,j,1)+con(ntx,j,2))/2.
fx1=fx1+a2*ck2/(rn(ntx,j,1)*vi*cn(ntx,j,1)*dz2d)
end do

!Calculating fx2
dx1d=x(ntx)-x(ntx-1)
a1=(x1**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
ck1=(con(ntx,1,1)+con(ntx-1,1,1))/2.

fx2=a1*ck1/(rn(ntx,1,1)*vi*cn(ntx,1,1)*dx1d)

!Calculating fx3

a2=(x2**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))

fx3=a2*hsu(1)/(rn(ntx,1,1)*vi*cn(ntx,1,1))

dt2=1./(fx1+fx2+fx3)

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

! Checking (1,j,k) (geometrical center)
!Calculating fx1
dx1=0.
dx2=x(2)-x(1)
x1=x(1)-dx1/2.
x2=x(1)+dx2/2.
dx2d=x(2)-x(1)

dz1=0.
dz2=z(2)-z(1)
z1=z(1)-dz1/2.
z2=z(1)+dz2/2.

vi=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*4.*pi

a1=(x2**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
ck1=(con(1,1,1)+con(2,1,1))/2.
fx1=a1*ck1/(rn(1,1,1)*cn(1,1,1)*vi)

```

```

!Calculating fx2
dx1=0.
dx2=x(2)-x(1)
x1=x(1)-dx1/2.
x2=x(1)+dx2/2.
dx2d=x(2)-x(1)

dz1=z(nty)-z(nty-1)
dz2=0.
z1=z(nty)-dz1/2.
z2=z(nty)+dz2/2.

vi=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*4.*pi

a2=(x2**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
ck2=(con(1,1,nty)+con(2,1,nty))/2.
fx2=a2*ck2/(rn(1,1,nty)*cn(1,1,nty)*vi)

!Calculating fx3
fx3=0.
do j=1,nty
do k=2,nty-1

if(j.eq.1)then
    dy1=0.
else
    dy1=y(j)-y(j-1)
end if

if (j.eq.nty)then
    dy2=0.
else
    dy2=y(j+1)-y(j)
end if

y1=y(j)-dy1/2.
y2=y(j)+dy2/2.

if(k.eq.1)then
    dz1=0.
else
    dz1=z(k)-z(k-1)
end if

if (k.eq.nty)then
    dz2=0.
else
    dz2=z(k+1)-z(k)
end if

z1=z(k)-dz1/2.
z2=z(k)+dz2/2.

a2=(x2**2)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
ck2=(con(1,j,k)+con(2,j,k))/2.
fx3=fx3+a2*ck2/(rn(1,1,1)*cn(1,1,1)*vi*dx2d)

```

```

end do
end do

dt2=1./((fx1+fx2+fx3)

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

! Checking (2,1,2)

i=2
j=1
k=2
dx1=x(i)-x(i-1)
dx1d=x(i)-x(i-1)
dx2=x(i+1)-x(i)
dx2d=x(i+1)-x(i)

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

dy1=0.
dy1d=0.
dy2=y(j+1)-y(j)
dy2d=x(i)*sin(z(k))*(y(j+1)-y(j))

y1=y(j)-dy1/2.
y2=y(j)+dy2/2.

dz1=z(k)-z(k-1)
dz1d=x(i)*(z(k)-z(k-1))
dz2=z(k+1)-z(k)
dz2d=x(i)*(z(k+1)-z(k))

z1=z(k)-dz1/2.
z2=z(k)+dz2/2.

vix=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
a1=(x1**2)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
ck1=(con(i,j,k)+con(i-1,j,k))/2.
fx1=a1*ck1/(rn(i,j,k)*cn(i,j,k)*vix*dx1d)
a2=(x2**2)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
ck2=(con(i,j,k)+con(i+1,j,k))/2.
fx2=a2*ck2/(rn(i,j,k)*cn(i,j,k)*vix*dx2d)

viy=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
a1=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(z2-z1)
ck1=(con(i,j,k)+con(i,nty-1,k))/2.
fy1=a1*ck1/(rn(i,j,k)*cn(i,j,k)*viy*dy2d)
a2=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(z2-z1)
ck2=(con(i,j,k)+con(i,j+1,k))/2.
fy2=a2*ck2/(rn(i,j,k)*cn(i,j,k)*viy*dy2d)

```

```

viz=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
a1=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(y2-y1)*sin(z1)
ck1=(con(i,j,k)+con(i,j,k-1))/2.
fz1=a1*ck1/(rn(i,j,k)*cn(i,j,k)*viz*dz1d)
a2=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(y2-y1)*sin(z2)
ck2=(con(i,j,k)+con(i,j,k+1))/2.
fz2=a2*ck2/(rn(i,j,k)*cn(i,j,k)*viz*dz2d)

dt2=1./(fx1+fx2+fy1+fy2+fz1+fz2)

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

! Main calculation
aux3=0.
do k=1,ntz
do i=1,ntx
aux1=0.
aux2=0.
do j=1,nty

    if(i.eq.1)then
        dx1=0.
        dx1d=0.
    else
        dx1=x(i)-x(i-1)
        dx1d=x(i)-x(i-1)
    end if

    if (i.eq.ntx)then
        dx2=0.
        dx2d=0.
    else
        dx2=x(i+1)-x(i)
        dx2d=x(i+1)-x(i)
    end if

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

    if(j.eq.1)then
        dy1=0.
        dy1d=0.
    else
        dy1=y(j)-y(j-1)
        dy1d=x(i)*sin(z(k))*(y(j)-y(j-1))
    end if

    if (j.eq.nty)then
        dy2=0.
        dy2d=0.
    else
        dy2=y(j+1)-y(j)
        dy2d=x(i)*sin(z(k))*(y(j+1)-y(j))

```

```

end if

y1=y(j)-dy1/2.
y2=y(j)+dy2/2.

if(k.eq.1)then
    dz1=0.
    dz1d=0.
else
    dz1=z(k)-z(k-1)
    dz1d=x(i)*(z(k)-z(k-1))
end if

if (k.eq.ntz)then
    dz2=0.
    dz2d=0.
else
    dz2=z(k+1)-z(k)
    dz2d=x(i)*(z(k+1)-z(k))
end if

z1=z(k)-dz1/2.
z2=z(k)+dz2/2.

! heat balances for nodes (i>1,j,1<k<ntz)
if(i.gt.1.and.k.gt.1.and.k.lt.ntz) then
    if(i.gt.1.and.i.lt.ntx)then
        a1=(x1**2)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
        ck1=(con(i,j,k)+con(i-1,j,k))/2.
        qx1=a1*ck1*(t(i,j,k)-t(i-1,j,k))/dx1d
        a2=(x2**2)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
        ck2=(con(i,j,k)+con(i+1,j,k))/2.
        qx2=a2*ck2*(t(i+1,j,k)-t(i,j,k))/dx2d
        vix=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*(y2-y1)*(cos(z1)
1          -cos(z2))

    else if(i.eq.ntx)then
        a1=(x1**2)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
        ck1=(con(i,j,k)+con(i-1,j,k))/2.
        qx1=a1*ck1*(t(i,j,k)-t(i-1,j,k))/dx1d
        a2=(x2**2)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
        qx2=a2*hsu(k)*(ta-t(i,j,k))
        vix=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*(y2-y1)*(cos(z1)
1          -cos(z2))

    end if

    if(j.eq.1)then
        a1=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(z2-z1)
        ck1=(con(i,j,k)+con(i,nty-1,k))/2.
        qy1=a1*ck1*(t(i,j,k)-t(i,nty-1,k))/dy2d
        a2=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(z2-z1)
        ck2=(con(i,j,k)+con(i,j+1,k))/2.
        qy2=a2*ck2*(t(i,j+1,k)-t(i,j,k))/dy2d
        viy=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*(y2-y1)*(cos(z1)
1          -cos(z2))

```

```

else if(j.gt.1.and.j.lt.nty)then
  a1=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(z2-z1)
  ck1=(con(i,j,k)+con(i,j-1,k))/2.
  qy1=a1*ck1*(t(i,j,k)-t(i,j-1,k))/dy1d
  a2=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(z2-z1)
  ck2=(con(i,j,k)+con(i,j+1,k))/2.
  qy2=a2*ck2*(t(i,j+1,k)-t(i,j,k))/dy2d
  viy=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*(y2-y1)*(cos(z1)
1      -cos(z2))

else if(j.eq.nty)then
  a1=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(z2-z1)
  ck1=(con(i,j,k)+con(i,j-1,k))/2.
  qy1=a1*ck1*(t(i,j,k)-t(i,j-1,k))/dy1d
  a2=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(z2-z1)
  ck2=(con(i,j,k)+con(i,2,k))/2.
  qy2=a2*ck2*(t(i,2,k)-t(i,j,k))/dy1d
1      viy=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*(y2-y1)*(cos(z1)
      -cos(z2))

end if

if(k.gt.1.and.k.lt.ntz)then
  a1=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(y2-y1)*sin(z1)
  ck1=(con(i,j,k)+con(i,j,k-1))/2.
  qz1=a1*ck1*(t(i,j,k)-t(i,j,k-1))/dz1d
  a2=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(y2-y1)*sin(z2)
  ck2=(con(i,j,k)+con(i,j,k+1))/2.
  qz2=a2*ck2*(t(i,j,k+1)-t(i,j,k))/dz2d
1      viz=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*(y2-y1)*(cos(z1)
      -cos(z2))

end if

hn(i,j,k)=hnold(i,j,k)+dt*(qx2-qx1)/
1      (rn(i,j,k)*vix)+
1      dt*(qy2-qy1)/(rn(i,j,k)*viy)+dt*(qz2-
1      qz1)/(rn(i,j,k)*viz)

end if

! Heat balances for nodes (i>1,j,1)
if(k.eq.1.and.i.gt.1)then
  a2=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(y2-y1)*sin(z2)
  ck2=(con(i,j,k)+con(i,j,k+1))/2.
  qz2=a2*ck2*(t(i,j,k)-t(i,j,k+1))/dz2d

  aux1=aux1+qz2

  if(j.eq.1)then
    if(i.eq.ntx)then
      a1=(x1**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
      ck1=(con(i,j,k)+con(i-1,j,k))/2.

```

```

                                qx1=a1*ck1*(t(i,j,k)-t(i-1,j,k))/dx1d
                                a2=(x2**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
                                qx2=a2*hsu(k)*(t(i,j,k)-ta)
else
                                a1=(x1**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
                                ck1=(con(i,j,k)+con(i-1,j,k))/2.
                                qx1=a1*ck1*(t(i,j,k)-t(i-1,j,k))/dx1d
                                a2=(x2**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
                                ck2=(con(i,j,k)+con(i+1,j,k))/2.
                                qx2=a2*ck2*(t(i,j,k)-t(i+1,j,k))/dx2d

                                end if

                                aux1=aux1+qx1+qx2

                                end if

                                if(j.eq.nty)then
1                                  vi=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*2.*pi*(cos(z1)
1                                  -cos(z2))

                                hn(i,1,k)=hnold(i,1,k)-dt*aux1/
1                                  (rn(i,1,k)*vi)

                                do mj=1,nty
                                hn(i,mj,k)=hn(i,1,k)
                                end do
                                end if
                                end if

! Heat balances for nodes (i>1,j,ntz)
if(k.eq.ntz.and.i.gt.1)then
                                a2=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(y2-y1)*sin(z1)
                                ck2=(con(i,j,k)+con(i,j,k-1))/2.
                                qz2=a2*ck2*(t(i,j,k)-t(i,j,k-1))/dz1d

                                aux2=aux2+qz2

                                if(j.eq.1)then
                                if(i.eq.ntx)then
                                        a1=(x1**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
                                        ck1=(con(i,1,k)+con(i-1,1,k))/2.
                                        qx1=a1*ck1*(t(i,1,k)-t(i-1,1,k))/dx1d
                                        a2=(x2**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
                                        qx2=a2*hsu(k)*(t(i,1,k)-ta)
                                else

                                        a1=(x1**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
                                        ck1=(con(i,1,k)+con(i-1,1,k))/2.
                                        qx1=a1*ck1*(t(i,1,k)-t(i-1,1,k))/dx1d
                                        a2=(x2**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
                                        ck2=(con(i,1,k)+con(i+1,1,k))/2.
                                        qx2=a2*ck2*(t(i,1,k)-t(i+1,1,k))/dx2d

```

```

        end if

        aux2=aux2+qx1+qx2

    end if

    if(j.eq.nty)then
        if(j.eq.nty)then
            vi=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*2.*pi*(cos(z1)
1          -cos(z2))

            hn(i,1,k)=hnold(i,1,k)-dt*aux2/
1          (rn(i,1,k)*vi)

            do mj=1,nty
                hn(i,mj,k)=hn(i,1,k)
            end do
        end if
    end if

    ! Heat balances for nodes (1,j,k)
    if(i.eq.1)then
        if(k.eq.1.and.j.eq.1)then
            a2=(x2**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
            ck2=(con(i,j,k)+con(i+1,j,k))/2.
            qx2=a2*ck2*(t(i,j,k)-t(i+1,j,k))/dx2d

            aux3=aux3+qx2

        end if

        if(k.gt.1.and.k.lt.ntz)then
            a2=(x2**2)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
            ck2=(con(i,j,k)+con(i+1,j,k))/2.
            qx2=a2*ck2*(t(i,j,k)-t(i+1,j,k))/dx2d

            aux3=aux3+qx2

        end if

        if(k.eq.ntz.and.j.eq.1)then
            a2=(x2**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
            ck2=(con(i,j,k)+con(i+1,j,k))/2.
            qx2=a2*ck2*(t(i,j,k)-t(i+1,j,k))/dx2d

            aux3=aux3+qx2

            vi=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*4.*pi

            hn(1,1,1)=hnold(1,1,1)-dt*aux3/
1          (rn(1,1,1)*vi)

            do mj=1,nty
                do nk=1,ntz
                    hn(1,mj,nk)=hn(1,1,1)
                end do
            end do
        end if
    end if

```

```

                end if
            end if

        end do
    end do
end do

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

! -----
! Connection between mass transfer and heat transfer
! -----

do i=1,ntx
do j=1,nty
do k=1,ntz
    ! Calculate concentration in the occluded solution for
    new time
    xsaux=fi(i,j,k)/(rho*eb0)

    ! Calculate the freezing point for new time
    tf(i,j,k)=(-1)*(tf0+a*xsaux+b*xsaux**2+e*xsaux**3)
end do
end do
end do

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

! Calculate the volume fraction for the new time
do i=1,ntx
do j=1,nty
do k=1,ntz
    if(t(i,j,k).lt.tf(i,j,k))then
        do kp=1,47
            if(t(i,j,k).ge.tfc(kp))then
                xs(i,j,k)=xsc(kp)-(tfc(kp)-t(i,j,k))/
1          (tfc(kp)-tfc(kp-1))*(xsc(kp)-xsc(kp

```

```

1          -1))
          go to 50
        end if
      end do
50      continue

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

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

! Reset mass variables for this step
do i=1,ntx
do j=1,nty
do k=1,ntz
  fiold(i,j,k)=fi(i,j,k)
  cold(i,j,k)=c(i,j,k)
end do
end do
end do

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

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

  ! Calculate the average concentration
  call average (ntx,nty,ntz,aa,bb,cc,x,y,z,c,eb,cave)

! Print output temperature profiles
! write(*,9) tyme,cave,(c(i,1,1),i=1,ntx),
1 (t(i,1,1),i=1,ntx)
! write(2,9) tyme,cave,(c(i,1,1),i=1,ntx),

```

```

1      (t(i,1,1),i=1,ntx)

      do k=1,ntz
          write(*,9) tyme,cave,(c(i,1,k),i=1,ntx),
1          (t(i,1,k),i=1,ntx),(eb(i,1,k),i=1,ntx)
          write(2,9) tyme,cave,(c(i,1,k),i=1,ntx),
1          (t(i,1,k),i=1,ntx),(eb(i,1,k),i=1,ntx)
      end do

! Store data in file partial.sal
      rewind(3)
      do i=1,ntx
          do j=1,nty
              do k=1,ntz
                  write(3,*) tyme,dt,c(i,j,k),
1                  t(i,j,k),eb(i,j,k)
              end do
          end do
      end do

      ! Calculate elapsed time
!      deltatime=secnds(timeelapsed)

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

!      go to 10

      tpert=0.
end if

tpert=tpert+dt

go to 300

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

10     close (2)

      end

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

      subroutine mass(aa,bb,cc,ntx,nty,ntz,d,x,y,z,dt,cold,
1      eb,ca,zkm,pi,fiold,fi)

      implicit real*8 (a-h,o-z)

      dimension x(60),y(30),z(60)
      dimension d(60,30,60),cold(60,30,60)
      dimension fi(60,30,60),fiold(60,30,60)

```

```

dimension eb(60,30,60)
dimension zkm(60)

! Checking stability
! Checking node (ntx,1,2)
  i=ntx
  j=1
  k=2
  dx1=x(i)-x(i-1)
  dx1d=x(i)-x(i-1)
  dx2=0.
  dx2d=0.

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

  dy1=0.
  dy1d=0.
  dy2=y(j+1)-y(j)
  dy2d=x(i)*sin(z(k))*(y(j+1)-y(j))

  y1=y(j)-dy1/2.
  y2=y(j)+dy2/2.

  dz1=z(k)-z(k-1)
  dz1d=x(i)*(z(k)-z(k-1))
  dz2=z(k+1)-z(k)
  dz2d=x(i)*(z(k+1)-z(k))

  z1=z(k)-dz1/2.
  z2=z(k)+dz2/2.

  vix=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
  a1=(x1**2)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
  dif1=(d(i,j,k)+d(i-1,j,k))/2.
  fx1=a1*dif1/(eb(i,j,k)*vix*dx1d)
  a2=(x2**2)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
  fx2=a2*zkm(k)/(eb(i,j,k)*vix)

  viy=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
  a1=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(z2-z1)
  dif1=(d(i,j,k)+d(i,nty-1,k))/2.
  fy1=a1*dif1/(eb(i,j,k)*viy*dy2d)
  a2=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(z2-z1)
  dif2=(d(i,j,k)+d(i,j+1,k))/2.
  fy2=a2*dif2/(eb(i,j,k)*viy*dy2d)

  viz=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
  a1=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(y2-y1)*sin(z1)
  dif1=(d(i,j,k)+d(i,j,k-1))/2.
  fz1=a1*dif1/(eb(i,j,k)*viz*dz1d)
  a2=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(y2-y1)*sin(z2)
  dif2=(d(i,j,k)+d(i,j,k+1))/2.
  fz2=a2*dif2/(eb(i,j,k)*viz*dz2d)

```

```

dt3=1./(fx1+fx2+fy1+fy2+fz1+fz2)

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

! Checking (ntx,j,1) (stagnation point)

!Calculating fx1

dx1=x(ntx)-x(ntx-1)
dx2=0.
x1=x(ntx)-dx1/2.
x2=x(ntx)+dx2/2.

dz1=0.
dz2=z(2)-z(1)
z1=z(1)-dz1/2.
z2=z(1)+dz2/2.
dz2d=x(ntx)*(z(2)-z(1))

vi=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))

fx1=0.
do j=1,nty
if(j.eq.1)then
    dy1=0.
else
    dy1=y(j)-y(j-1)
end if

if (j.eq.nty)then
    dy2=0.
else
    dy2=y(j+1)-y(j)
end if

y1=y(j)-dy1/2.
y2=y(j)+dy2/2.

a2=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(y2-y1)*sin(z2)
dif2=(d(ntx,j,1)+d(ntx,j,2))/2.
fx1=fx1+a2*dif2/(vi*eb(ntx,j,1)*dz2d)
end do

!Calculating fx2
dx1d=x(ntx)-x(ntx-1)
a1=(x1**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
dif1=(d(ntx,1,1)+d(ntx-1,1,1))/2.

fx2=a1*dif1/(vi*eb(ntx,1,1)*dx1d)

!Calculating fx3

a2=(x2**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))

```

```

fx3=a2*zkm(1)/(vi*eb(ntx,1,1))

dt3=1./(fx1+fx2+fx3)

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

! Main calculation
aux3=0.
do k=1,ntz
do i=1,ntx
aux1=0.
aux2=0.
do j=1,nty

    if(i.eq.1)then
        dx1=0.
        dx1d=0.
    else
        dx1=x(i)-x(i-1)
        dx1d=x(i)-x(i-1)
    end if

    if (i.eq.ntx)then
        dx2=0.
        dx2d=0.
    else
        dx2=x(i+1)-x(i)
        dx2d=x(i+1)-x(i)
    end if

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

    if(j.eq.1)then
        dy1=0.
        dy1d=0.
    else
        dy1=y(j)-y(j-1)
        dy1d=x(i)*sin(z(k))*(y(j)-y(j-1))
    end if

    if (j.eq.nty)then
        dy2=0.
        dy2d=0.
    else
        dy2=y(j+1)-y(j)
        dy2d=x(i)*sin(z(k))*(y(j+1)-y(j))
    end if

y1=y(j)-dy1/2.
y2=y(j)+dy2/2.

    if(k.eq.1)then
        dz1=0.

```

```

        dz1d=0.
    else
        dz1=z(k)-z(k-1)
        dz1d=x(i)*(z(k)-z(k-1))
    end if

    if (k.eq.ntz)then
        dz2=0.
        dz2d=0.
    else
        dz2=z(k+1)-z(k)
        dz2d=x(i)*(z(k+1)-z(k))
    end if

    z1=z(k)-dz1/2.
    z2=z(k)+dz2/2.

    ! Mass balances for nodes (i>1,j,1<k<ntz)
    if(i.gt.1.and.k.gt.1.and.k.lt.ntz) then
        if(i.gt.1.and.i.lt.ntx)then
            a1=(x1**2)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
            dif1=(d(i,j,k)+d(i-1,j,k))/2.
            qx1=a1*dif1*(cold(i,j,k)-cold(i-1,j,k))/dx1d
            a2=(x2**2)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
            dif2=(d(i,j,k)+d(i+1,j,k))/2.
            qx2=a2*dif2*(cold(i+1,j,k)-cold(i,j,k))/dx2d
            vix=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*(y2-y1)*(cos(z1)
1            -cos(z2))

            else if(i.eq.ntx)then
                a1=(x1**2)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
                dif1=(d(i,j,k)+d(i-1,j,k))/2.
                qx1=a1*dif1*(cold(i,j,k)-cold(i-1,j,k))/dx1d
                a2=(x2**2)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
                qx2=a2*zkm(k)*(ca-cold(i,j,k))
                vix=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*(y2-y1)*(cos(z1)
1                -cos(z2))

            end if

            if(j.eq.1)then
                a1=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(z2-z1)
                dif1=(d(i,j,k)+d(i,nty-1,k))/2.
                qy1=a1*dif1*(cold(i,j,k)-cold(i,nty-
1                1,k))/dy2d
                a2=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(z2-z1)
                dif2=(d(i,j,k)+d(i,j+1,k))/2.
                qy2=a2*dif2*(cold(i,j+1,k)-cold(i,j,k))/dy2d
                viy=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*(y2-y1)*(cos(z1)
1                -cos(z2))

            else if(j.gt.1.and.j.lt.nty)then
                a1=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(z2-z1)
                dif1=(d(i,j,k)+d(i,j-1,k))/2.
                qy1=a1*dif1*(cold(i,j,k)-cold(i,j-1,k))/dy1d
                a2=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(z2-z1)

```

```

        dif2=(d(i,j,k)+d(i,j+1,k))/2.
        qy2=a2*dif2*(cold(i,j+1,k)-cold(i,j,k))/dy2d
        viy=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*(y2-y1)*(cos(z1)
1         -cos(z2))

    else if(j.eq.nty)then
        a1=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(z2-z1)
        dif1=(d(i,j,k)+d(i,j-1,k))/2.
        qy1=a1*dif1*(cold(i,j,k)-cold(i,j-1,k))/dy1d
        a2=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(z2-z1)
        dif2=(d(i,j,k)+d(i,2,k))/2.
        qy2=a2*dif2*(cold(i,2,k)-cold(i,j,k))/dy1d
        viy=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*(y2-y1)*(cos(z1)
1         -cos(z2))

    end if

    if(k.gt.1.and.k.lt.ntz)then
        a1=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(y2-y1)*sin(z1)
        dif1=(d(i,j,k)+d(i,j,k-1))/2.
        qz1=a1*dif1*(cold(i,j,k)-cold(i,j,k-1))/dz1d
        a2=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(y2-y1)*sin(z2)
        dif2=(d(i,j,k)+d(i,j,k+1))/2.
        qz2=a2*dif2*(cold(i,j,k+1)-cold(i,j,k))/dz2d
        viz=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*(y2-y1)*(cos(z1)
1         -cos(z2))

    end if

    fi(i,j,k)=fiold(i,j,k)+dt*(qx2-qx1)/vix+dt*(qy2-
1     qy1)/viy+dt*(qz2-qz1)/viz

end if

! Mass balances for nodes (i>1,j,1)
if(k.eq.1.and.i.gt.1)then
    a2=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(y2-y1)*sin(z2)
    dif2=(d(i,j,k)+d(i,j,k+1))/2.
    qz2=a2*dif2*(cold(i,j,k)-cold(i,j,k+1))/dz2d

    aux1=aux1+qz2

    if(j.eq.1)then
        if(i.eq.ntx)then
            a1=(x1**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
            dif1=(d(i,j,k)+d(i-1,j,k))/2.
            qx1=a1*dif1*(cold(i,j,k)-cold(i-
1            1,j,k))/dx1d
            a2=(x2**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
            qx2=a2*zkm(k)*(cold(i,j,k)-ca)
        else

            a1=(x1**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
            dif1=(d(i,j,k)+d(i-1,j,k))/2.

```

```

1          qx1=a1*dif1*(cold(i,j,k)-cold(i-
1          1,j,k))/dx1d
          a2=(x2**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
          dif2=(d(i,j,k)+d(i+1,j,k))/2.
1          qx2=a2*dif2*(cold(i,j,k)-
          cold(i+1,j,k))/dx2d

          end if

          aux1=aux1+qx1+qx2

        end if

        if(j.eq.nty)then
1          vi=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*2.*pi*(cos(z1)
          -cos(z2))

          fi(i,1,k)=fiold(i,1,k)-dt*aux1/vi

          do mj=1,nty
          fi(i,mj,k)=fi(i,1,k)
          end do
        end if
      end if

      ! Mass balances for nodes (i>1,j,ntz)
      if(k.eq.ntz.and.i.gt.1)then
          a2=(1./2.)*(x2**2-x1**2)*(y2-y1)*sin(z1)
          dif2=(d(i,j,k)+d(i,j,k-1))/2.
          qz2=a2*dif2*(cold(i,j,k)-cold(i,j,k-1))/dz1d

          aux2=aux2+qz2

          if(j.eq.1)then
            if(i.eq.ntx)then
1              a1=(x1**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
              dif1=(d(i,1,k)+d(i-1,1,k))/2.
              qx1=a1*dif1*(cold(i,1,k)-cold(i-
1              1,1,k))/dx1d
              a2=(x2**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
              qx2=a2*zkm(k)*(cold(i,1,k)-ca)
            else

1              a1=(x1**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
              dif1=(d(i,1,k)+d(i-1,1,k))/2.
              qx1=a1*dif1*(cold(i,1,k)-cold(i-
1              1,1,k))/dx1d
              a2=(x2**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
              dif2=(d(i,1,k)+d(i+1,1,k))/2.
1              qx2=a2*dif2*(cold(i,1,k)-
              cold(i+1,1,k))/dx2d

            end if

            aux2=aux2+qx1+qx2

```

```

end if

if(j.eq.nty)then
1  vi=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*2.*pi*(cos(z1)
    -cos(z2))

    fi(i,1,k)=fiold(i,1,k)-dt*aux2/vi

    do mj=1,nty
      fi(i,mj,k)=fi(i,1,k)
    end do
end if
end if

! Mass balances for nodes (1,j,k)
if(i.eq.1)then
  if(k.eq.1.and.j.eq.1)then
    a2=(x2**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
    dif2=(d(i,j,k)+d(i+1,j,k))/2.
    qx2=a2*dif2*(cold(i,j,k)-cold(i+1,j,k))/dx2d

    aux3=aux3+qx2

  end if

  if(k.gt.1.and.k.lt.ntz)then
    a2=(x2**2)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))
    dif2=(d(i,j,k)+d(i+1,j,k))/2.
    qx2=a2*dif2*(cold(i,j,k)-cold(i+1,j,k))/dx2d

    aux3=aux3+qx2

  end if

  if(k.eq.ntz.and.j.eq.1)then
    a2=(x2**2)*2.*pi*(cos(z1)-cos(z2))
    dif2=(d(i,j,k)+d(i+1,j,k))/2.
    qx2=a2*dif2*(cold(i,j,k)-cold(i+1,j,k))/dx2d

    aux3=aux3+qx2

    vi=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*4.*pi

    fi(1,1,1)=fiold(1,1,1)-dt*aux3/vi

    do mj=1,nty
      do nk=1,ntz
        fi(1,mj,nk)=fi(1,1,1)
      end do
    end do
  end if
end if

end do
end do

```

```

        end do

        return

    end

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

    subroutine properties(ntx,nty,ntz,tf,t,tzero,yw,zk0,zkf,
1      cp0,cpf,rho,dh0,con,cn,rn)

    implicit real*8 (a-h,o-z)

    dimension tf(60,30,60),t(60,30,60)
    dimension con(60,30,60),cn(60,30,60),rn(60,30,60)

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

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

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

            ! Calculate specific heat
            cn(i,j,k)=cp0

            ! Calculate density
            rn(i,j,k)=rho
        end if
    end do
    end do
    end do

    return

    end

!-----
! Subrutina para calcular entalpía

    subroutine enthalpy(ntx,nty,ntz,ntem,tf,tzero,tref,tc,
1      cp0,cpf,yw,dh0,he)

```

```

implicit real*8 (a-h,o-z)

dimension tf(60,30,60),tc(141)
dimension he(60,30,60,141)

do i=1,ntx
do j=1,nty
do k=1,ntz

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

return

end

```

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

```

subroutine average(ntx,nty,ntz,aa,bb,cc,x,y,z,c,eb,cave)

implicit real*8 (a-h,o-z)

dimension x(60),y(30),z(60)
dimension c(60,30,60),eb(60,30,60)

auxv=0.
auxc=0.
do i=1,ntx
do j=1,nty
do k=1,ntz

    if(i.eq.1)then
        dx1=0.
    else
        dx1=x(i)-x(i-1)
    end if

    if (i.eq.ntx)then
        dx2=0.
    else
        dx2=x(i+1)-x(i)
    end if
end do
end do
end do

```

```
end if

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

if(j.eq.1)then
  dy1=0.
else
  dy1=y(j)-y(j-1)
end if

if (j.eq.nty)then
  dy2=0.
else
  dy2=y(j+1)-y(j)
end if

y1=y(j)-dy1/2.
y2=y(j)+dy2/2.

if(k.eq.1)then
  dz1=0.
else
  dz1=z(k)-z(k-1)
end if

if (k.eq.ntz)then
  dz2=0.
else
  dz2=z(k+1)-z(k)
end if

z1=z(k)-dz1/2.
z2=z(k)+dz2/2.

vijk=(1./3.)*(x2**3-x1**3)*(y2-y1)*(cos(z1)-cos(z2))

auxv=auxv+vijk
auxc=auxc+c(i,j,k)*eb(i,j,k)*vijk

end do
end do
end do

cave=auxc/auxv

return

end
```

