ESTUDIOS DE LA ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS DE BUENOS AIRES

CUARTO SEMINARIO DE ECAMAT

123

Transferencia de Calor y Materia en Alimentos. Antecedentes históricos y estudios actuales en el país.



Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología "Amílcar Argüelles"

CUARTO SEMINARIO DE ECAMAT

Transferencia de Calor y Materia en Alimentos. Antecedentes históricos y estudios actuales en el país.

Seminario organizado por el Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología "Amílcar Argüelles" y su Sección ECAMAT, de la Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires, el 1 de diciembre de 2015



Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología "Amílcar Argüelles" Buenos Aires, 2015 Ferreri, Juan Carlos

Cuarto seminario de ECAMAT : transferencia de calor y materia en alimentos : antecedentes históricos y estudios actuales en el país / Juan Carlos Ferreri ; compilado por Cecilia Conti. - 1a ed compendiada. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires, 2016. Libro digital, PDF/A

Archivo Digital: descarga y online ISBN 978-987-537-145-3

1. Ingeniería. I. Conti, Cecilia, comp. II. Título. CDD 664

Fecha de catalogación: 06/2016

Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires

Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología "Amílcar Argüelles" Director: Dr. Fausto Tulio Gratton

El presente trabajo se encuentra disponible sólo en versión electrónica

© Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires Av. Alvear 1711, 3º piso – 1014 Ciudad de Buenos Aires – Argentina

<u>www.ciencias.org.ar</u> correo-e: <u>info@ciencias.org.ar</u>

La publicación de los trabajos de los Académicos y disertantes invitados se realiza bajo el principio de libertad académica y no implica ningún grado de adhesión por parte de otros miembros de la Academia, ni de ésta como entidad colectiva, a las ideas o puntos de vista de los autores.

ISBN 978-987-537-145-3

ÍNDICE

Dr. Rodolfo H. Mascheroni: Apertura del Seminario5
Dr. Alfredo Calvelo: " Transferencia de Calor y Materia en Alimentos.
Primeras Investigaciones en el País."7
Dra. Analía Gastón: "Análisis de las condiciones de almacenamiento hermético de granos (silos bolsa) basadas en la modelización de los procesos de transferencia de energía, masa y momento"
Dra. Noemi Zaritzky: "Modelado matemático de la Transferencia de Energía en el Procesamiento de Alimentos: Ejemplos y Aplicaciones"60
Dr. Mauricio Chocrón/Dr. Rodolfo Mascheroni [:] Cierre del Seminario101
Galería de Imágenes del evento102

APERTURA

RODOLFO HORACIO MASCHERONI¹

Hoy damos comienzo al cuarto Seminario de ECAMAT (Estudios de Transferencia de Calor y Materia), que constituye una de las secciones del Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología "Amílcar Arguelles" de la Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires.

En esta oportunidad el Seminario tratará sobre "Transferencia de Calor y Materia en Alimentos. Antecedentes históricos y estudios actuales en el país".

Tendremos tres disertantes: El primero será el Dr. Alfredo Calvelo, que es miembro de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, fue el primer Director del CIDCA (Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos), Profesor Titular de la UNLP y UCA y Gerente de Desarrollo y Calidad en Molinos Río de La Plata – entre otros muchos antecedentes – y que nos historiará los comienzos de las investigaciones sobre Transferencia de Calor y Materia en Alimentos en el país.

La segunda oradora será la Dra. Noemí E. Zaritzky, también Profesor Titular de la UNLP, actual Directora del CIDCA, Investigador Superior del CONICET, miembro de distintas Academias Científicas y Premio Bunge y Born 2015, que presentará su visión del estado actual del Modelado Matemático de la Transferencia de Energía en el Procesamiento de Alimentos.

Luego de una pausa retornaremos al Seminario con la tercera disertante, la Dra. Analía Gastón, que es Profesora e

rhmasche@ing.unlp.edu.ar

¹Doctor en Ciencias Químicas. CONICET y UNLP.

Investigadora de la Universidad Nacional de Rosario, y que nos ilustrará sobre un tema de interés científico y tecnológico, como aplicación del Modelado de las Transferencias \mathbf{es} la Simultáneas de Momento, Energía Masa v en el Almacenamiento Hermético de Granos.

De esta manera, queda oficializado el inicio de la jornada. Agradecemos a los presentes por su participación y esperamos contar con ustedes nuevamente en las próximas actividades de ECAMAT. Muchas gracias.

TRANSFERENCIA DE CALOR Y MATERIA EN ALIMENTOS. PRIMERAS INVESTIGACIONES EN EL PAÍS.

Por ALFREDO CALVELO¹

Resumen:

Se enumeran los grupos que investigaban en tecnología de alimentos en 1973 y en particular aquellos que realizaban trabajos de transferencia de calor y materia en alimentos. Se comenta luego el inicio de las actividades sobre el tema en la Universidad Nacional de La Plata, en coincidencia con la creación del Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA). Se describen algunas dificultades propias del comienzo y a modo de ejemplo se resumen los trabajos de transferencia de calor y materia realizados en el proyecto multidisciplinario "Congelación de productos cárnicos" desarrollado en el Instituto a partir de 1973.

Abstract:

The different research groups dealing with food technology in 1973 are mentioned, particularly those working in heat and mass transfer applied to foods. Starting activities on the subject at the University of La Plata, just when the Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA) was created, are then described. Some comments on difficulties at the beginning are included and as an example, the research performed on heat and mass transfer in the multidisciplinary project "Freezing of meat products" developed in the Institut since 1973 are summarized.

Grupos Existentes en 1973

Para empezar esta presentación es necesario retrotraerse a 1973 y describir los grupos que estaban

¹Doctor en Ciencias Químicas, Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, alfredocalvelo@gmail.com

trabajando en tecnología de alimentos en general y en transferencia de calor y materia en particular. Ya en 1973 había en el país varios grupos de investigación en tecnología de alimentos.

Obviamente existía el INTA que cubría principalmente toda la parte de producción primaria a través de numerosas Estaciones Experimentales. En las mismas se hacía principalmente extensión, aunque también había grupos de investigación científica. No tengo noticias de que alguno de ellos trabajara en aspectos de transferencia de calor y materia por lo que no abundaré en el tema.

También estaba el INTI que había creado un sistema de Centros de Investigación en Tecnología de Alimentos. Ya en 1973 existían localizados en Migueletes, el Departamento de Tecnología de Alimentos que trabajaba en cereales y oleaginosas y el Centro de Investigación en Tecnología de Carne (CITECA) ambos creados en 1969. También tenían el Centro de Investigaciones Tecnológicas de la Industria Láctea (CITIL) que funcionaba en Rafaela desde 1968. Posteriormente, en 1975 crearon junto con el CONICET y la CIC el Centro de Investigaciones de Tecnología Pesquera (CITEP) en Mar del Plata y en 1979 el Centro de Investigación y Asistencia Técnica a la Industria (CIATI) en Rio Negro. Ninguno de estos Centros cubría aspectos de transferencia de calor y materia..

Desde el punto de vista específico de la transferencia de calor y materia aplicada a alimentos había tres grupos trabajando en secado. Uno en el Departamento de Industrias de la UBA hacíendo estudios sobre el secado en cereales y productos hortifrutícolas. Allí trabajaban, entre otros, Constantino Suarez, Pascual Viollaz y Jorge Chirife. Otro de los grupos era el Instituto de Tecnología de Alimentos (ITA) creado en 1969 y dependiente de la Universidad Nacional del Litoral. Hacían trabajos sobre congelación de frutas y hortalizas en especial frutillas y entre los pioneros cabe mencionar a Raúl Garrote y Rubén Roa. El tercer grupo era la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) en la Universidad del Sur donde hacían trabajos sobre transferencia de calor y materia durante el secado en medios porosos en general y de manzanas en particular. Este grupo lo iniciaron Enrique Rotstein, Martín Urbicain y Jorge Lozano. Más tarde se incorporó Guillermo Capriste, y dio lugar a una línea de trabajo en tecnología de alimentos que aún continúa.

Tampoco a nivel mundial había en 1973 gran actividad en estudios de transferencia de calor y materia aplicados a alimentos. Uno de los pocos textos era " Las Operaciones de la Ingeniería de los Alimentos" de Brennan, Butters, Cowell y Lilly publicado en 1970. Recién en 1975 apareció " Physical Principles of Food Preservation" de Karel y Lund y en 1984 "Introduction to Food Engineering" de Singh y Heldman. Obviamente con el desarrollo de la Ingeniería de Alimentos los textos se multiplicaron desde los 90 hasta la actualidad.

Los comienzos en La Plata

Para 1973 yo ya había vuelto de una Beca Externa en EE.UU. y trabajaba en el Departamento de Tecnología Química de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP con Roberto Cunningham en reacciones sólido-gas no catalizadas. El objetivo era desarrollar modelos matemáticos que simularan los fenómenos de transferencia de calor y materia acoplados con la reacción química que ocurría en un sólido cuya estructura cambiaba a medida que reaccionaba

La línea de trabajo era bastante original y además de una buena producción teníamos buen reconocimiento internacional.

Hasta ese momento, el Departamento de Tecnología Química tenía varios grupos de investigación:

- Tecnología cerámica dirigido por T. Krenkel
- Reacciones sólido-sólido : dirigido por E. Pereira
- Reacciones líquido-gas : dirigido por J.J. Ronco
- Reacciones sólido-gas catalizadas : dirigido por J.J. Ronco
- Reacciones sólido-gas no catalizadas : dirigido por R. E. Cunningham
- Tecnología de alimentos (recién formado) : J. Tomás acababa de regresar del Instituto de Tecnología de Alimentos en Valencia.

Sin embargo, una mañana de 1973, el Dr. Ronco, llamó a una reunión de Departamento y nos informó que de allí en más, toda la investigación del sector se iba a canalizar a través de la creación de tres nuevos Institutos del CONICET : uno de catálisis, otro de fermentaciones industriales y un tercero de tecnología de alimentos. Esa misma tarde lo fui a ver en privado y le dije : Doctor, yo estoy trabajando en reacciones sólido reactivo gas ¿que hago?. La respuesta ya la tenía preparada : " métase en tecnología de alimentos que allí está el futuro ".

Yo en realidad no quería lanzarme a semejante cambio de tema, ya que significaba no menos de 2 años casi sin publicar hasta tanto se desarrollaran técnicas, se buscara un mínimo de instrumental, ingresaran becarios, etc, etc. Pero insistió hasta convencerme y comencé a armar, al principio con su ayuda, el Instituto de tecnología de alimentos. Pensamos que para no generar antinomias con el INTI y el INTA convenía por el momento focalizarlo a la conservación de alimentos por frío y lo denominamos Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA) y era dependiente del CONICET, la UNLP y la CIC de la Pcia de Bs. As. Hoy sigue llamándose así, aunque sus líneas de trabajo cubren un amplio espectro de la tecnología de alimentos.

La organización del CIDCA

Excepto en casos especiales donde se cuenta con un gran apoyo, armar un Instituto de investigación y desarrollo es un proceso complejo. El CIDCA empezó con 2 investigadores y 3 becarios. Funcionábamos en un sótano de la Facultad de Ciencias Exactas, con instrumentación prestada por el Instituto de catálisis que dirigía el Dr. Ronco (CINDECA) y con mínimos gastos de funcionamiento aportados por el CONICET. El comienzo no fue fácil porque para recibir apoyo hay que tener producción y es difícil producir sin apoyo. Una vez que de una u otra forma, a fuerza de entusiasmo logramos mover la rueda, el grupo empezó a ser reconocido y el apoyo comenzó a fluir, pero el inicio fue duro. Al comenzar a estructurar el Instituto en tecnología de alimentos definí una estrategia de crecimiento. Tenía claro que el CIDCA era un instituto que no solo tenía que generar ciencia sino también tecnología y por tanto requería una estrategia para que en un plazo razonable alcanzara masa crítica y multidisciplinaridad. Para ello se hacía imprescindible mantener el foco (pocos proyectos concretos) y que al independizarse, los investigadores continuaran trabajando en los mismos proyectos.

Comenzamos con solo 2 proyectos y los mantuvimos por varios años: "Congelación de productos cárnicos" que quedó a mi cargo y "Refrigeración de productos hortifrutícolas dirigido por Jorge Tomás. Recién después de 3 años se agregó un tercer proyecto: "Congelación de productos hortifrutícolas". Para 1980 (con 7 años de funcionamiento) aún teníamos tres proyectos en ejecución.

Acorde a esa premisa, a medida que las primeras camadas de becarios se independizaban, abrían su línea de trabajo manteniéndose dentro de los proyectos del instituto. Hasta tal punto funcionó, que los tres primeros becarios que ingresaron, aún están en el CIDCA dirigiendo grupos de investigación: Noemí Zaritzky (actual directora), Rodolfo Mascheroni y Alicia Chaves.

Tal cual me había imaginado cuando el Dr. Ronco me embarcó en el armado del instituto de alimentos, tardamos 3 años antes de publicar los primeros trabajos pero luego se estabilizó una buena producción.

A medida que aumentaban las publicaciones internacionales visitaron nuestro instituto los expertos en alimentos más renombrados de ese entonces : André Tosello (Brasil), Daryl Lund (Suecia), Dennis Heldman, (EE.UU), Marcel Loncin (Francia) y Paul Singh (EE.UU.) entre otros.

Para 1986, el CIDCA tenía 45 integrantes entre investigadores, becarios y personal de apoyo y una muy buena producción que se publicaba en las revistas internacionales más importantes de la disciplina.

11

También tuvimos nuestros sinsabores. En 1977, cuando todavía estábamos en el sótano de Exactas, un incendio nos dejó sin nada. Dicen que detrás de toda desgracia hay una oportunidad y debe ser cierto, ya que al año siguiente el CONICET nos dio fondos para construir un galpón de chapa de 150 m^2 que ubicamos en terrenos de la Universidad y que resultó ser el núcleo para que con cuentagotas fuéramos anexándole laboratorios y oficinas hasta alcanzar un edificio propio.

Los primeros trabajos del CIDCA en transferencia de calor y materia

Como mencioné, el proyecto "Congelación de productos cárnicos" estaba a mi cargo. Para armarlo hicimos contacto con lo que entonces era la Corporación Argentina de Productores de Carne (CAP) que operaban en el ex Frigorífico La Negra en Avellaneda. Ellos producían y exportaban lo que llamaban carne supercongelada. El atractivo del producto residía en que la supercongelación (altas velocidades de congelación) generaba una mínima producción de exudado (drip) luego de la descongelación y nos pidieron que aportáramos información básica al tema.

La cantidad de exudado obviamente dependía de las condiciones de congelación, pero también de las de almacenamiento y descongelación por lo que encaramos los tres aspectos.

Congelación

Comenzamos por modelar la transferencia de calor con simultáneo cambio de fase que ocurre durante la congelación, aunque allí, más allá de los mecanismos de transferencia calórica fue necesario tener en cuenta aspectos particulares del sistema mismo.

Un primer aspecto a considerar fue la anisotropía de la estructura del músculo cárnico ya que está constituido por

células fibrilares (Fig. 1) y no es lo mismo congelar paralela o perpendicularmente a las fibras.



Fig. 1 Músculo Cárnico

Otro punto a tener en cuenta era que en la carne, como consecuencia de la presencia de sales en el líquido intra y extracelular, la congelación del agua no se produce a 0 °C sino que hay un descenso crioscópico (se inicia a cerca de -1 °C), pero además, el punto de congelación va descendiendo a medida que se separa hielo producto de la concentración de la sales en el líquido remanente (de hecho, en la carne aún a -30 °C aún queda cerca de un 10 % de agua sin congelar).

Otro aspecto distintivo era la posibilidad que el hielo se formara dentro o fuera de las células. Si la velocidad de congelación es alta, el hielo nuclea tanto en el espacio intra como en el extracelular, mientras que a velocidades bajas la nucleación se produce exclusivamente en el espacio extracelular y el hielo crece a expensas del agua que está en el interior de las células deshidratándolas y distorsionándolas tal como se muestra en la Fig. 2.



Fig. 2 Cortes histológicos de carne congelada a distintas velocidades

Obviamente, en la congelación de un trozo de carne la velocidad de congelación varía a lo largo de la dirección del flujo calórico, siendo más alta en la interfase y haciéndose más baja a medida que nos aproximamos al centro. Por tanto, evaluamos la velocidad de congelación local en términos de lo que llamamos tiempo característico t_c que era el tiempo desde el inicio de la congelación (- 1 °C) hasta la temperatura en que se congela el 80 % del agua (- 7 °C)

Con esos aspectos in mente elaboramos un modelo para la congelación de carne donde ya no podíamos plantearlo sobre la base de un frente móvil donde ocurría el cambio de fase sino que existía trasferencia calórica con simultáneo cambio de fase prácticamente en toda la pieza. Por tanto la ecuación a resolver era :

$$\rho(\omega) \operatorname{Cp}(\omega) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} k(\omega) \frac{\partial T}{\partial x}$$

donde ω es la fracción de hielo formado. Como puede verse, era necesario contar con una función ω (T) del contenido de hielo con la temperatura (modelo de descenso crioscópico) además de funciones para la dependencia de la densidad, el calor

específico y la conductividad térmica con el contenido de hielo $\boldsymbol{\omega}.$

En la Fig. 3 se muestran las funciones utilizadas para el descenso crioscópico (Mascheroni y Calvelo, 1978) y el calor específico.



Fig. 3 Fracción de hielo, Calor específico y Conductividad térmica vs temperatura

Para la conductividad térmica, dada la anisotropía de la carne, desarrollamos un modelo como el que se muestra en la

Fig. 3 (Mascheroni, Ottino and Calvelo, 1977), donde se esquematizan las fibras. El modelo considera que inicialmente el agua está dentro de las fibras formando esferas dentro de una matriz contínua y que va migrando hacia el espacio extracelular a medida que avanza la congelación. En la Figura 3 puede verse que la conductividad térmica paralela a las fibras es bastante mayor que la perpendicular.

Las condiciones iniciales y de contorno fueron :

$$\begin{split} t &= 0 \quad T = T_i \quad 0 \leq x \leq L \\ t &> 0 \quad k \partial T / \partial x = h (T - T_f) \quad x = 0 \\ t &> 0 \quad \partial T / \partial x = 0 \quad x = L \end{split}$$

La ecuación se resolvió numéricamente por diferencias finitas y los resultados mostraron buena coincidencia con los datos experimentales (Mascheroni and Calvelo, 1980). En la Fig 4 se muestran las historias térmicas calculadas para distintas posiciones en el trozo de carne. Como puede verse, el típico "plateau" del cambio de fase solo se advierte en posiciones cercanas al centro de la pieza.



Fig. 4 Historias térmicas en distintas posiciones a lo largo de la pieza cárnica

También se ejemplifica el tiempo característico t_c en términos su valor adimensional $\tau_7 = \alpha t_c /L^2$. En la Fig. 5 se muestra el perfil de τ_7 en el interior de la muestra para distintas temperaturas adimensionales de congelación ($\eta_f = (T_0 - T_f) / T_0$ (Obviamente, cuanto menor es la temperatura T_f del medio congelante, mayor es η_f y menores son los tiempos característicos τ_7).



Fig. 5 Perfiles de tiempos de congelación a distintas temperaturas del medio congelante

Cortando rodajas en distintas posiciones de piezas congeladas y asignándoles tiempos característicos, se obtuvieron las condiciones para formar cristales intra o extracelulares tal como se muestra en la Fig. 6 (Bevilacqua, Zaritzky and Calvelo, 1980).



Fig. 6 Diámetro de cristales vs. tiempo de congelación

Como puede verse, para tiempos característicos t_c por debajo de los 10 minutos los cristales formados son intracelulares.

Igualmente, el descongelando y centrifugando de dichas rodajas bajo condiciones estándares, posibilitó determinar la cantidad de exudado Δ para distintos tiempos característicos tal como se muestra en la Fig. 7 (Añón and Calvelo, 1980). Como puede verse, para obtener bajas cantidades de exudado la pieza debe tener en la mayor parte de su extensión tiempos característicos menores a los 10 minutos, justamente las condiciones para formar cristales intracelulares según se muestra en la Fig. 6.



Fig. 7. Cantidad de exudado vs. tiempo de congelación

Almacenamiento

Durante el almacenamiento congelado, existen dos fenómenos que afectan la producción de exudado en la posterior descongelación : la desnaturalización de proteínas que afecta su capacidad de retención de agua y el crecimiento de los cristales de hielo (recristalización).

Este último fenómeno en que los cristales grandes crecen a expensas de los chicos fue estudiado en carnes (Bevilacqua and Zaritzky, 1982), mostrando que el fenómeno se magnifica cuando el producto es sometido a abusos térmicos durante el almacenamiento (Fig. 8).



Fig. 8. Recristalización del hielo en carne congelada

Consecuentemente, se utilizó el modelo para calcular los perfiles de temperatura ante variaciones cíclicas de la temperatura del medio simulando las típicas oscilaciones en la temperatura de las cámaras de almacenamiento congelado durante los ciclos de descongelación de los evaporadores. (Zaritzky (1982). La condición de contorno consideraba en ese caso que T_f = T_M + A sin Ω t. En la Fig. 9 se muestran algunos resultados.



Fig. 9. Oscilación de la temperatura en la superficie de cortes de carne congelada

Descongelación

Durante la descongelación, el hielo se funde y el agua líquida generada diluye las soluciones concentradas formadas durante la congelación. Sin embargo, el mecanismo es distinto según que el hielo formado durante la congelación sea intra o extracelular, ya que en el primer caso, el agua se genera dentro de las células y en el segundo el agua se genera en el espacio extracelular y debe migrar hacia el interior de las células para restituir el producto original.

Se advierte entonces, que cuando la congelación fue extracelular, hay un mecanismo en serie donde, si la velocidad de descongelación (y de generación de agua en el espacio extracelular) es más rápida que la absorción por las células a través de la membrana, cabría esperar una mayor producción de drip que si la velocidad de descongelación es suficientemente lenta como para que el agua generada pase a través de la membrana y rehidrate las fibras.

Este efecto se muestra en la Fig. 10 (G.Sanguinetti, Añón and Calvelo, 1985),



Fig. 10 Cantidad de exudado en función del tiempo de descongelación

donde se grafica la producción de exudado Δ en función de un tiempo característico de

descongelación t_d definido como el necesario para aumentar la temperatura local desde – 5°C (73 % del agua congelada) hasta – 1°C (total descongelación). Menores valores de t_d significan mayores velocidades de descongelación.

En coincidencia con lo mencionado, cuanto más baja es la velocidad de descongelación menor es la cantidad de exudado producido. Resumiendo: para minimizar la cantidad de exudado, conviene congelar rápido y descongelar lento

Para simular la descongelación, se planteó entonces un modelo de transferencia calórica con simultáneo cambio de fase similar al utilizado para la congelación pero que mostraba algunos aspectos distintivos. Uno de ellos es que la descongelación es intrínsecamente más lenta que la congelación ya que en el primer caso, el calor debe ser suministrado a través de una zona descongelada con una conductividad térmica del orden de k \approx 0,46 W/m °C, mientras que en la congelación el calor se extrae a través de una zona congelada con k \approx 1,25 W/m°C.

Modelos simplificados para cálculo del tiempo de congelación

Conscientes de que si alguien necesitara calcular el tiempo de congelación de un alimento, difícilmente estaría dispuesto a resolver la ecuación diferencial por diferencias finitas, aprovechamos el modelo numérico para proponer y testear modelos analíticos simplificados.

Al respecto, utilizamos ecuaciones de transferencia de calor con cambio de fase que plantean un frente móvil entre la zona congelada y la sin congelar, combinadas con gráficos de transferencia de calor en estado no estacionario. Mascheroni and Calvelo,1982.

La ecuación analítica de cambio de fase con frente móvil considera que la temperatura inicial y final de la pieza es la del cambio de fase T_e que a su vez supone constante y resulta :

$$t_{c} = \frac{\rho_{0} Y_{0} \lambda_{f} \omega_{m} L^{2}}{k_{c} (T_{e} - T_{f})} \left[\frac{1}{Bi_{c}} + \frac{1}{2}\right]$$

 $\begin{array}{l} Donde \; \lambda_f \; es \; el \; calor \; latente \; de \; congelación \; del \; agua, \; \rho_0 \; y \\ Y_0 \; \; la \; densidad \; y \; el \; contenido \; de \; agua \; del \; producto \; sin \; congelar \\ y \; Bi_c = h \; L/k_c \end{array}$

En la realidad la temperatura inicial de la pieza T_i es mayor que la de cambio de fase y la temperatura final en el centro T_r suele ser bastante inferior a la del cambio de fase, según puede verse en la Fig. 11.



Fig. 11. Modelo de congelación simplificado

Esa diferencia fue corregida mediante tiempos adicionales de tal modo que el tiempo de congelación t_{total} resulta la suma de 3 tiempos :

$$t_{total} = t_p + t_c + t_r$$

donde el tiempo de pre-enfriamiento t_p es el necesario para que la temperatura de la pieza baje desde la inicial T_i hasta alcanzar T_e en la mitad del semiespesor (Fig. 11). Por su parte el tiempo de atemperado t_r es el necesario para que la temperatura de la pieza baje desde T_e uniforme hasta que el centro alcance T_r .

Los tiempos se obtienen de gráficos tipo Gurney Lurie de transferencia calórica en estado no estacionario según se muestran en las Figs.12 y 13.

El hecho de que en los alimentos hay todo un rango de congelación se tuvo en cuenta con un contenido de hielo promedio $\omega_m = (\omega_f + \omega_r)/2$ y una conductividad térmica promedio k_c evaluada a $T_c = (T_f + T_r)/2$.



Fig. 12. Gráfico para cálculo del tiempo de pre-enfriamiento



Fig. 13. Gráfico para cálculo del tiempo de atemperado

El modelo analítico mostró muy buena coincidencia con el modelo numérico y con resultados experimentales de congelación de piezas cárnicas.

Posteriormente el modelo se amplió para paralelepípedos y cilindros (De Michelis and Calvelo, 1983)

Otros trabajos sobre transferencia de calor y materia en alimentos

Finalmente, me gustaría comentar que tanto en este proyecto de "Congelación de productos cárnicos" como en el tercer proyecto del CIDCA "Congelación de Productos Hortifrutícolas" también realizamos estudios de transferecia de calor y materia. Entre los temas estudiados cabe mencionar :

- A. Vazquez : Coeficientes de transferencia calórica en lechos fluidizados. Tiempos de residencia en lechos fluidizados continuos.
- A. De Michelis : Optimización de congeladores de lecho fluidizado.
- A. Califano : Pérdida de peso durante la refrigeración de carne
- A. Califano : Transferencia de calor y materia durante el escaldado de papas
- M. Perez : Modelado de la conductividad térmica de carne cocida
- C. Pravisani : Transferencia de calor y materia en el fritado de papas
- A. Califano : Conductividad térmica de papas durante el fritado
- S. Giner : Modelado del secado de trigo en lecho fluidizado

Bibliografía

Añón, M.C. and Calvelo, A. "Freezing rate effects on the drip loss of frozen beef" *Meat Science* 4, 1980, pp 1-14

Bevilacqua, A.E., Zaritzky, N.E. and Calvelo, A. "Histological measurements of ice in frozen beef" *Journal of Food Technology* 14, 1979, pp 237-251

Bevilacqua, A.E. and Zaritzky, N.E. "Ice recrystallization in frozen beef" *Journal of Food Science* 47, 1982, pp 1410-1414

Brennan, J.G., Butters, J.R., Cowell, N.D.y Lilly, A.E.V. *Las Operaciones de la Ingeniería de los Alimentos* Madrid, Acribia, 1970.

Califano, A.N. and Calvelo, A. "Weight loss prediction during meat chilling" *Meat Science* 5, 1980 pp 15

Califano, A.N. and Calvelo, A. "Heat and mass transfer during the warm water blanching of potatoes" *Journal of Food Science* 48, 1983, pp 220-225

Califano, A.N. and Calvelo, A. "Adjustment of surface concentration of reducing sugars before frying of potato strips" *Journal of Food Processing & Preservation* 12, 1987, pp 1-9

Califano, A.N. and Calvelo, A. "Thermal conductivity of potato between 50 and 100 °C" *Journal of Food Science* 56, 1991, pp 586-589

De Michelis, A. and Calvelo, A. "Freezing time predictions for brick and cylindrical-shaped foods" *Journal of Food Science* 48, 1983, pp 909-913

De Michelis, A. and Calvelo, A. "Production rate optimization in continuous fluidized bed freezers" *Journal of Food Science* 50, 1985, pp 669-673

Giner, S.A. and Calvelo, A. "Modelling of wheat drying in fluidized beds" *Journal of Food Science* 52, 1987, pp 1358

Gonzalez Sanguinetti, S., Añón, M.C. and Calvelo, A. "Effect of thawing rate on the exudate production of frozen beef" *Journal of Food Science* 50, 1985, pp 697-706

Karel, M and Lund, D.B. *Physical Principles of Food Preservation*, New York, Marcel Dekker, 1975

Mascheroni, R.H., Ottino, J.and Calvelo, A. "A model for the thermal conductivity of frozen meat" *Meat Science*, 1, (4), 1977 pp 235-243

Mascheroni, R.H. y Calvelo, A. "Modelo de descenso crioscópico en tejidos cárneos" *La Alimentación Latinoamericana*, 12, (111),1978, pp 34-42

Mascheroni, R.H. and Calvelo, A. "Relationship between heat transfer parameters and the characteristic damage variables for the freezing of beef" *Meat Science* 4, 1980 pp 267-285

Mascheroni, R.H. and Calvelo, A. "A simplified model for freezing time calculations in foods" *Journal of Food Science* 47, 1982 pp 1201-7

Perez, M.G.R. and Calvelo, A. "Modeling the thermal conductivity of cooked meat" *Journal of Food Science* 49, 1984, pp 152-156

Pravisani, C.I. and Calvelo, A. "Minumum cooking time for potato strip frying" *Journal of Food Science* 51, 1986, pp 614-617

Singh, R.P. and Heldman, D.R. *Introduction to Food Engineering* Orlando, Academic Press, 1984.

Vazquez, A. and Calvelo, A. "Gas-particle heat transfer coefficient in fluidized pea beds" *Journal of Food Process Engineering* 4, 1980, pp 53-70

Vazquez, A. and Calvelo, A. "Gas particle heat transfer coefficient for the fluidization of different shaped foods" *Journal of Food Science*, 48, 1983, pp 114-118

Vazquez, A. and Calvelo, A. "Modeling of residence times in continuous fluidized bed freezers" *Journal of Food Science* 48, 1983, pp 1081-1085

Zaritzky, N.E. "Mathematical simulation of the termal behavior of frozen beef during its storage and distribution" *Journal of Food Processing and Preservation* 6, 1982, pp 15-36

ANÁLISIS DE LAS CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO HERMÉTICO DE GRANOS (SILOS BOLSA) BASADAS EN LA MODELIZACIÓN DE LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA, MASA Y MOMENTO

ALIEN ARIAS BARRETO¹, RITA ABALONE² Y ANALIA GASTÓN³

Resumen:

En este trabajo se describen las principales características de un modelo de simulación computacional del ecosistema de granos almacenados en silobolsas. A partir de balances acoplado de momento, energía y materia (humedad, O₂ y CO₂) en el granel, se determina la evolución de la distribución de la temperatura, el contenido de humedad y la pérdida de materia seca de los granos almacenados, así como la concentración de gases, las corrientes de convección natural y la humedad relativa de la atmósfera intersticial. La validación de modelo se realizó para trigo y soja comparando los valores predichos con valores medidos de la temperatura, contenido de humedad, concentración de O₂ y CO₂. Los errores estándar para la temperatura resultaron del orden de 2C o menores. Las tendencias generales de las evoluciones de la concentración de O_2 y CO_2 medidas resultaron compatibles con las predichas en las experiencias a campo como en condiciones controladas de laboratorio, siendo los errores en este último caso del orden del 10%.

Se presentan los principales resultados derivados del empleo sistemático del modelo para evaluar las condiciones de almacenamiento de trigo y soja para una región productiva con condiciones climáticas sub-tropicales (Sáenz Peña, provincia de Chaco), intermedia (Pergamino, provincia de Buenos Aires) y templada (Balcarce, provincia de Buenos Aires) de Argentina., su efecto en la calidad del grano y en la evolución de la concentración de gases de la atmósfera intergranaria.

¹Ingeniero Químico, Becario Conicet Tipo II. IFIR-FCEIA, UNR <u>abarreto@fceia.unr.edu.ar</u>.

²Dra en Física, Prof. Adjunta Ded. Exclusiva FCEIA, Invest. Independiente CIC-UNR, IFIR. <u>rabalone@fceia.unr.edu.ar</u>

³Dra en Física, Prof. Asociado FCEIA, Invest. Principal CIC-UNR, IFIR. <u>analiag@fceia.unr.edu.ar</u>

Abstract:

In this work the main features of a computer simulation model of the ecosystem of grains stored in silo bags are described. From coupled balances of momentum, energy and matter (moisture, O2 and CO2) in the bulk, the evolution of the distribution of temperature, moisture content and dry matter loss of stored grain and as well as gas concentration, relative humidity and natural convection currents of the interstitial atmosphere are determined.

Model validation was carried out by comparing predicted with measured temperature, moisture content, O2 and CO2 concentration data for wheat and soybean. The temperature standard errors of the model validation were of about 2 °C or less. Measured data of gas composition in field test showed that the general trends of measured gas evolutions were compatible with the simulated ones. At controlled laboratory scale standard errors between measured and predicted gas concentrations were of about 10%.

By use of the model, analysis of storage conditions of a wheat and a soybean silo-bags were predicted for a typical productive region with sub-tropical (Saenz Peña, Chaco Province), intermediate (Pergamino, Buenos Aires Province) and temperate weather conditions (Balcarce, Buenos Aires Province) of Argentina. Main results regarding grain quality and interstitial gas concentration are presented.

1. Introducción

Ante el crecimiento de la producción granaria de los últimos 15 años en Argentina y la falta de capacidad de almacenamiento fijo, el silobolsa ha adquirido gran difusión. En las últimas campañas más del 40% de la producción total de granos (40 millones de toneladas) se almacenaron empleando este sistema.

Esta técnica, consiste en almacenar grano seco en bolsas de plástico herméticamente cerradas. El proceso respiratorio de los seres vivos del granel (ecosistema formado por granos, microflora e insectos) consume el oxígeno (O₂), genera dióxido de carbono (CO₂), vapor de agua (H₂O) y libera energía. La constitución de esta nueva atmósfera, rica en CO₂ y pobre en O₂, suprime, inactiva o reduce la capacidad de reproducción y/o desarrollo de insectos y hongos, como así también la propia actividad del grano, facilitando su conservación.

La concentración de los gases en los sistemas de almacenamiento en atmósferas automodificadas depende del

balance entre la respiración del ecosistema, el ingreso de O_2 y la pérdida de CO_2 al medio ambiente debido a la permeabilidad de la cubierta plástica. A su vez, el ritmo de respiración es fuertemente dependiente del tipo, condición, temperatura y contenido de humedad del grano embolsado, de la concentración de O_2 y CO_2 de la atmósfera intergranaria y del tiempo de almacenamiento.

La temperatura y la humedad son los dos factores más importantes que afectan la calidad de los granos durante el almacenamiento. La temperatura del grano ensilado puede ser modificada tanto por fuentes internas como externas de energía alterando localmente las condiciones de equilibrio del grano con su medio ambiente. Las fuentes internas están asociadas a la respiración del ecosistema. Las fuentes externas dependen principalmente de la variación de las condiciones climáticas estacionales durante el tiempo de almacenamiento. $\mathbf{E}\mathbf{I}$ intercambio de energía con el medio ambiente genera gradientes de temperatura dentro de la masa de granos que a su vez inducen la migración de la humedad desde las zonas más calientes a las más frías y esta redistribución puede generar focos con condiciones propicias para el deterioro del grano almacenado.

El análisis de las condiciones de almacenamiento resulta complejo debido a la fuerte interrelación que existe entre los componentes bióticos (granos + insectos + microorganismos) y abióticos (temperatura + humedad + composición de la atmósfera intergranaria) del ecosistema asociado a los granos almacenados herméticamente.

En los últimos 15 años el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria de Argentina (INTA), Estación Experimental de Balcarce (EEA) desarrolló numerosos estudios experimentales para analizar la influencia de distintos factores que afectan la calidad de los granos almacenados herméticamente (Rodríguez et al., 2001a, 2002, 2004, Ochandio et al., 2009, 2010; Bartosik et al., 2012) [1][2][3][4][5][6].Además, dado que la termometría o la aireación no son técnicas aplicables en este sistema, el INTA implementó un procedimiento de control de la actividad biológica y del almacenamiento basado en la medición del dióxido de carbono en el aire intersticial de los granos almacenados en silobolsas (Bartosik et al., 2008; Cardoso et al., 2008, Rodríguez et al. 2008) [7][8][9]. El procedimiento consiste en medir la concentración de CO_2 en algunos puntos de la bolsa y compararlos con un valor de referencia que indica condiciones adecuadas para el almacenamiento. Esto implica conocer los valores típicos de concentración de CO_2 alcanzados para un amplio rango de condiciones de almacenamiento en silo-bolsas (temperatura del grano, contenido de humedad (CH), el tiempo de almacenamiento, zona agrícola, etc) difíciles de abarcar mediante ensayos experimentales a campo.

Actualmente, la utilización de modelos de simulación computacional basados en principios físicos y validados con datos experimentales se encuentra ampliamente difundida en todas las ramas de las ciencias e ingeniería. Dada la relevancia económica que tiene la producción de granos en Argentina es importante contar con este tipo de herramientas ya que permiten analizar numerosas situaciones, describir el efecto de diferentes factores que afectan al grano, predecir las condiciones de almacenabilidad y el deterioro potencial de los mismos. Su empleo sistemático puede contribuir a definir estrategias de almacenaje seguro en función de las características climáticas de las diferentes áreas agrícolas de Argentina.

Por lo expuesto anteriormente, se han desarrollado distintos modelos de simulación computacional para predecir la evolución de las variables relevantes relacionadas con la conservación de los granos almacenados en silobolsas (Gastón et al., 2009; Abalone et al., 2006, 2011a; b; c; Arias Barreto et al., 2011, Arias Barreto et al. 2013) [10][11][12][13][14][15][16].

Las variables primarias que calcula el modelo de simulación son temperatura, contenido de humedad del grano, humedad relativa del aire intergranario, concentración de O_2 y CO_2 , corrientes de convección natural. Con esta información es posible predecir el comportamiento de otras variables de interés como son los parámetros de calidad de los granos. Existen en la literatura correlaciones dependientes de las variables primarias para determinar parámetros de calidad del grano tales como pérdida de materia seca, tiempo de almacenamiento seguro, viabilidad de la semilla que pueden acoplarse al modelo. En el estado actual se calcula la pérdida de materia seca para las distintas condiciones de almacenamiento y el tiempo de almacenamiento seguro en el caso del trigo (White et al. 1982) [17].

El desarrollo de los insectos depende de la evolución de la temperatura, humedad relativa y composición de la atmósfera intergranaria. Se implementó una correlación dependiente de la temperatura y humedad relativa desarrollada por Driscoll et. al (2001) [18]. El autor considera que este modelo debe interpretarse como un indicador de la probabilidad de infestación, no como una predicción del número real de insectos y permite analizar la factibilidad del control de los insectos por efecto de las variables mencionadas para diferentes condiciones de almacenamiento en el silobolsa.

Por otro lado, el análisis de la evolución de la concentración de gases y el proceso de difusión aporta un conocimiento básico para contribuir a definir un protocolo de monitoreo de los silobolsas, localización de puntos de medición y frecuencia de muestreo.

En este trabajo se describen las características de los modelos desarrollados y su validación. Se presentan los principales resultados derivados del empleo sistemático de los mismos para evaluar las condiciones de almacenamiento, su efecto en la calidad del grano y en la evolución de la concentración de gases de la atmósfera intergranaria.

2. Modelado del ecosistema de granos almacenados en un silo bolsa

Como se mencionara en la sección previa, existe una fuerte interrelación entre los factores bióticos (granos almacenados, insectos, hongos y otros microorganismos) y abióticos (el silo bolsa, la temperatura, la humedad y la atmósfera intergranaria) que conforman el ecosistema de granos almacenados herméticamente que se muestra en la Figura 1.



Figura 1. Representación de los factores externos que afectan al ecosistema silo bolsa

En general, un modelo matemático del ecosistema de granos almacenados debe contener las ecuaciones que describan las interacciones de los distintos componentes del ecosistema. El mismo debería constar de los siguientes sub-modelos fundamentalmente:

1. Un sub-modelo para predecir la distribución de corrientes, la temperatura y la humedad del grano contenido en el silo bolsa, la humedad relativa y la concentración de los gases intergranarios.

2. Un sub-modelo para predecir la respiración de los componentes del ecosistema

3. Un sub-modelo para predecir parámetros de calidad del grano (pérdida de materia seca, pérdida de poder germinativo) y desarrollo de hongos y microtoxinas.

4. Un sub-modelo de desarrollo y control de insectos, para predecir la reproducción y crecimiento de insectos en el granel y el efecto de fumigantes y pesticidas sobre estos.

5. Un sub-modelo predictivo de las condiciones climáticas del lugar donde se emplaza el silo bolsa (temperatura de bulbo seco, humedad relativa y radiación solar).

Características de un silo bolsa

Los silos bolsa tienen 60 m de largo, 2.70 m de diámetro y 230-250 micrones de espesor. Las bolsas están hechas de tres capas de plástico, el interior es negro y el exterior blanco con estabilizadores de UV. Las capas de plástico son una mezcla de polietileno de alta densidad (HDPE) y baja densidad (LDPE). Pueden almacenar aproximadamente 200 toneladas de granos (trigo, maíz y soja) y usualmente los productores almacenan su producción durante seis a ocho meses. La Figura 2 ilustra la disposición de los silos bolsa en el campo.



Figura 2. Almacenamiento hermético de granos en silos bolsa a campo

3. Transporte de Cantidad de Movimiento, Masa y Energía en el Sistema Silo Bolsa

Para describir el modelo matemático del ecosistema de granos, el punto de partida del análisis son las ecuaciones de balance a escala diferencial de un medio homogéneo y el enfoque para modelar el lecho de granos como un medio poroso (medio bifásico). En el interior del silo bolsa, el lecho de granos se puede representar por una matriz sólida húmeda que contiene espacios o huecos interconectados. La Figura 3 muestra un volumen representativo de este medio poroso, donde σ representa a la fase sólida (matriz sólida húmeda) y **B** la fase gaseosa (aire intergranario). Como se trata con un sistema multicomponentes se debe tener en cuenta a todas las especies que forman parte del mismo: en la fase σ la matriz seca y el agua líquida; en la fase gaseosa $\boldsymbol{\beta}$ (aire intergranario) el vapor de agua, el dióxido de carbono, el oxígeno y los gases inertes restantes. Las ecuaciones que se presentan a continuación son ecuaciones promediadas en el volumen representativo del medio poroso que se muestra la Figura 3. Para ello se aplica el método del Promedio Volumétrico (Whitaker, 1977) [19].

Las principales hipótesis del modelo se detallan a continuación:
1. Se considera al granel como un medio poroso isotrópico saturado con un fluido newtoniano con propiedades de transporte efectivas, resultado del promedio ponderado de las propiedades termodinámicas del sólido y del fluido (Whitaker, 1977) [19].

2. Se consideró que en cada punto del lecho el aire intersticial se encuentra en equilibrio térmico y sorpcional con la masa de granos (Thorpe, et al., 1992a; 1992b) [20][21].

3. El aire intersticial se comporta como un gas ideal.

4. El flujo de aire intersticial se modela con la ecuación de Darcy. Los granos presentan valores de permeabilidad del orden de 10^{-8} m² (Singh, et al., 1993; Jimenez-Isla, 1999) [22][23] resultando el número de Darcy (*Da*) del orden de 10^{-9} y el rango del número de Rayleigh (*Ra*) del medio poroso entre 10-100. En consecuencia, los efectos inerciales y viscosos son pequeños en comparación con los efectos de presión y fuerzas de flotación en la ecuación de momento (Nield, et al., 1992) [24].

5. Se emplea la aproximación de Boussinesq, que considera a la densidad constante, excepto en el término de fuerzas volumétricas.

6. La porosidad del lecho es constante (se desprecia el encogimiento del lecho producto de la desorción de humedad o por consumo de materia seca producto de la respiración de los componentes del ecosistema).

7. Se desprecia la acumulación de humedad en el aire intersticial (Khankari, et al., 1995) [25].

8. Se desprecia la difusión de humedad a través de los granos (Khankari, et al., 1995a; Thorpe, et al., 1992) [25][20].

9. La respiración aeróbica de los componentes del ecosistema se modela mediante la combustión completa de un carbohidrato.



Figura 3. Representación del lecho de granos

Balance de cantidad de momento lineal en el lecho de granos

En este trabajo todas las magnitudes se expresarán en el Sistema Internacional SI.

Ecuación de continuidad:

$$\nabla \cdot (\boldsymbol{v}) = \boldsymbol{0} \tag{3-1}$$

Ecuación de Darcy:

$$\boldsymbol{v} = -\frac{K}{\mu} (\nabla(\boldsymbol{p}) - \rho \boldsymbol{g}) \tag{3-2}$$

donde \boldsymbol{v} es la velocidad del aire a través del lecho (velocidad de Darcy), $\boldsymbol{\rho}$ la densidad del aire instersticial, K la permeabilidad del lecho de granos, $\boldsymbol{\mu}$ la viscosidad del aire, g la aceleración de la gravedad.

Balance de agua en el lecho de granos

Agua ligada en la fase **o**:

El agua presente en esta fase se expresa en función del contenido de humedad en base seca. Se desprecia el vapor de agua en el interior de los microporos de los granos (Thorpe, et al., 1992a) [20]:

$$\frac{\partial(\rho_{bs}W_g)}{\partial t} = \left[\nabla \cdot D_g \nabla(\rho_{bs}W_g)\right] \tag{3-3}$$

donde ρ_{bs} es la concentración de sólido seco, W_g es el contenido de humedad en base seca, D_g es la difusividad de la humedad a través de la fase σ (grano).

Vapor de agua en la fase β :

$$\frac{\partial(\varepsilon \,\rho_a W_a)}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \nabla(\,\rho_a W_a) = \nabla \cdot D_v^* \,\nabla(\rho_a W_a) + S_{vapor} \tag{3-4}$$

donde ε representa la porosidad del lecho, ρ a es la densidad del aire seco, W_a el contenido de humedad del aire (vapor de agua), D_v^* la difusividad efectiva del vapor de agua a través de lecho poroso, S_{vapor} representa la cantidad de vapor de agua generado debido a la respiración de los componentes del ecosistema.

Si se considera despreciable la difusión de agua grano a grano en la Ecuación (3-3), sumando miembro a miembro las Ecuaciones (3-3) y (3-4), se obtiene el balance de agua en el lecho:

$$\frac{\partial \left(\rho_{bs}W_{g}\right)}{\partial t} + \frac{\partial \left(\varepsilon \rho_{a}W_{a}\right)}{\partial t} + \nu \cdot \nabla \left(\rho_{a}W_{a}\right) = \nabla \cdot D_{v}^{*}\nabla \left(\rho_{a}W_{a}\right) + S_{vapor} \quad (3-5)$$

Si se considera que el vapor de agua en el espacio intergranario se comporta como un gas ideal:

$$\rho_a W_a = \frac{p_v}{R_v T} \tag{3-6}$$

Donde p_v es la presión parcial del vapor de agua, R_v la constante de gas (ver nomenclatura), T es la temperatura absoluta.

Reemplazando la Ecuación (3-6) en la Ecuación (3-5), despreciando el término de acumulación en el aire se obtiene:

$$\frac{\partial \left(\rho_{bs} W_{g}\right)}{\partial t} + v \cdot \nabla \left(\frac{p_{v}}{R_{v}T}\right) = \nabla \cdot D_{v} \nabla \left(\frac{p_{v}}{R_{v}T}\right) + S_{vapor}$$
(3-7)

$$\frac{\partial \left(\rho_{bs}W_{g}\right)}{\partial t} + \nu \cdot \left(\frac{1}{R_{v}T}\left(\nabla(p_{v}) - \frac{p_{v}}{T}\nabla(T)\right)\right) \\
= \nabla \cdot \frac{D_{v}^{*}}{R_{v}T}\left(\nabla(p_{v}) - \frac{p_{v}}{T}\nabla(T)\right) + S_{vapor}$$
(3-8)

Haciendo uso de la hipótesis de equilibrio sorcional puede relacionarse la presión de vapor p_v con el contenido de humedad de grano W_{s} a través de la curva de sorción:

$$p_{\nu} = f(W_g, T) \tag{3-9}$$

Con lo cual:

$$\nabla p_{v} = \frac{\partial f(W_{g}, T)}{\partial W_{g}} \bigg|_{T} \nabla W_{g} + \frac{\partial f(W_{g}, T)}{\partial T} \bigg|_{W_{g}} \nabla T = \eta \nabla W_{g} + \omega \nabla T \quad (3-10)$$

En esta última expressión η está relacionado con los cambios en la presión parcial debido a los cambios en el contenido de humedad a temperatura constante y ω representa los cambios en la presión parcial debido a los cambios en la temperatura a humedad constante. Reemplazando la Ecuación (3-10) en la Ecuación (3-8) se tiene:

$$\frac{\partial \left(\rho_{bs}W_{g}\right)}{\partial t} + \nu \cdot \left(\frac{1}{R_{v}T}\left(\eta \nabla W_{g} + \left(\omega - \frac{p_{v}}{T}\right) \nabla \left(T\right)\right)\right) \\
= \nabla \cdot \frac{D_{v}^{*}}{R_{v}T}\left(\eta \nabla W_{g} + \left(\omega - \frac{p_{v}}{T}\right) \nabla \left(T\right)\right) + S_{vapor}$$
(3-11)

Para el rango de análisis del presente trabajo, los valores de $\frac{p_v}{T}$ pueden despreciarse respecto a ω , resultando la ecuación de balance de agua en el lecho poroso: $\frac{\partial \left(\rho_{bs}W_g\right)}{\partial t} + v.\left(\frac{1}{R_vT}\left(\eta \nabla W_g + \omega \nabla (T)\right)\right)$ $= \nabla \cdot \frac{D_v}{R_vT}\left(\eta \nabla W_g + \omega \nabla (T)\right) + S_{vapor}$ (3-12)

En este trabajo se empleará la ecuación de Henderson-Thompson para representar la curva de sorción de los granos (Brooker, et al., 1992) [26]:

$$p_{v} = p_{s} \left\{ 1 - \exp\left[-K_{H}(C_{H} + T)(100 W_{g})^{N}\right] \right\}$$
(3-13)

Teniendo en cuenta la Ecuación (3-13) las expresiones para η y ω resultan:

$$\eta = p_s \exp\left[-K_H (C_H + T) \left(100 W_g\right)^N\right] \\ \cdot \left[-K_H (C_H + T) \left(100 W_g\right)^{N-1} (100 W_g)\right]$$
(3-14)

$$\omega = \left. \frac{\partial f(W_g, T)}{\partial T} \right|_{W_g} = \frac{p_v}{p_s} \frac{dp_s}{dT} + p_s \left(K_H \left(100 W_g \right)^N \right) \left(1 - \frac{p_v}{p_s} \right)$$
(3-15)

Balance de dióxido de carbono en el lecho de granos

$$\frac{\partial \varepsilon CO_2}{\partial t} + v_a \cdot \nabla CO_2 = \nabla \cdot D^*_{CO_2} \nabla CO_2 + S_{CO_2}$$

 CO_2 es la concentración de dióxido de carbono, $D^*_{CO_2}$ es la difusividad efectiva del dióxido de carbono a través del lecho poroso y S_{CO_2} es el ritmo de producción de dióxido de carbono debido a la respiración.

Balance de oxígeno en el lecho de granos $\partial \varepsilon O_2$

$$\frac{\partial \mathcal{E} O_2}{\partial t} + \boldsymbol{v}_a \cdot \nabla O_2 = \nabla \cdot D^*_{O_2} \nabla O_2 + S_{O_2}$$
(3-17)

 O_2 es la concentración de oxígeno, $D^*_{O_2}$ es la difusividad efectiva del oxígeno a través del lecho poroso y S_{CO_2} es el ritmo de producción de oxígeno debido a la respiración.

En las ecuaciones de balance de masa (3-12), (3-16),(3-17), la difusividad efectiva de los componentes se expresa en forma general mediante la expresión:

$$D_i^* = \frac{\varepsilon D_i}{\tau} \qquad i = \nu, CO_2, O_2 \tag{3-18}$$

donde D_i es la difusividad del componente en el aire libre, τ la tortuosidad del lecho de granos, (Keey, 1975, Van Brakel, et al. 1974) [27][28].

Balance de energía en el lecho de granos

$$\{\rho_{bs}C_{b} + \varepsilon \rho_{a}C_{ahimsdo}\}\frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon \rho_{a}C_{a}v_{a} \cdot \nabla T$$
$$= K_{b}\nabla^{2}T + S_{R} + \rho_{bs}L_{g}\frac{\partial W}{\partial t}$$
(3-19)

(3-17)donde T es la temperatura, W_g el contenido de humedad en base seca, c_b el calor específico del lecho de granos húmedo, c_a el calor específico del aire húmedo, K_b la conductividad térmica efectiva del lecho poroso, S_R la energía liberada en la respiración (oxidación de un carbohidrato), L_g el calor de sorción del grano húmedo. El último término del lado derecho de esta ecuación representa la energía involucrada en la sorción o desorción del agua ligada. El calor de sorción L_g se calcula mediante la expresión (Giner, 1999) [29]:

$$L_g = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p_v}{\partial T}\right)_{W_g} \tag{3-20}$$

donde *R* es la constante universal de los gases y p_{ν} la presión parcial del vapor de agua.

Respiración del lecho de granos

La respiración aeróbica de los componentes del ecosistema consume el oxígeno intergranario, liberando dióxido de carbono, vapor de agua y energía. Este proceso se representa mediante la combustión completa de un carbohidrato:

$$C_6 H_{12} O_6 + 6O_2 \to 6CO_2 + H_2 O \qquad \Delta H = -\frac{2835 kJ}{mol}$$

$$180g + 192g \to 264g + 108g \qquad (3-21)$$

La generación dióxido de carbono y el consumo de oxígeno se expresan mediante las siguientes relaciones:

$$S_{CO_2} = \rho_{bs} r_{CO_2} = \rho_{bs} \frac{Y_{CO_2}}{1000M_{CO_2}} \frac{RT}{P}$$
(3-22)

$$S_{O_2} = \rho_{bs} r_{O_2} = \rho_{bs} \frac{Y_{O_2}}{1000M_{O_2}} \frac{RT}{P}$$
(3-23)

donde Y_{CO_2} , Y_{O_2} representan la masa de dióxido de carbono/oxígeno producidos por unidad de tiempo y por kilogramo de materia seca en la respiración, M_{CO_2} , M_{O_2} las masas moleculares de ambos gases, P la presión total.

Teniendo en cuenta la Ecuación (3-21) se tiene:

$$S_{vapor} = \rho_{bs} q_W Y_{CO_2}; \ q_w = 4.09 \times 10^{-7} kg(H_2 O) / mg(CO_2)$$
(3-24)

En la Ecuación (3-21), el calor de reacción corresponde a la formación de agua líquida, por lo que resulta necesario corregir este valor para contemplar la formación de vapor de agua (Thorpe, 2002) [30]

$$S_R = \rho_{bs} q_H Y_{CO_2} - S_{vapor} h_v(T); \ q_H = 10.738 J/mg(CO_2)$$
(3-25)

donde $h_{\nu}(T)$ es el calor de vaporización del agua libre.

Condiciones de Contorno

La Figura representa el dominio en 2D sobre el que se resuelve el sistema de EDP formado por las Ecuaciones (3-2), (3-12), (3-16), (3-17) y (3-19). El dominio en 3D se obtiene extrudando el dominio 2D en la dirección longitudinal.

Para la resolución del problema se dividió el dominio de cálculo en dos zonas: subdominio lecho de granos Ω_1 y subdominio suelo Ω_2 y se identificaron como Γ_1 la frontera entre el silo y el ambiente, Γ_2 la frontera entre el silo y la tierra y Γ_3 la frontera entre la tierra y el ambiente. Siguiendo esta nomenclatura, las Ecuaciones (3-2), (3-12), (3-16), (3-17) y (3-19) son válidas entonces en el subdominio Ω_1 .

Como condición inicial asociada al balance de energía (Ecuación (3-19)), se consideró:

$$T(x, y, z, t = 0) = T_0(x, y, z)$$
 en Ω (3-26)

que implica que se conoce la temperatura inicial del silo bolsa y del suelo.

Para considerar el efecto de las condiciones climáticas de la zona donde se emplaza el silo bolsa se consideró un intercambio convectivo y radiativo con el medio ambiente y la radiación solar incidente:

$$-k_b \frac{\partial T}{\partial n} = h_c (T - T_{amb}) - \alpha G + \xi \sigma \left(T^4 - T_{cielo}^4\right) en \Gamma_1 + \Gamma_3 \qquad (3.27)$$







Figura 5. Discretización del dominio en 2D

donde*n* es la normal a la superficie. La temperatura del cielo se define como (Mills1995) [31]:

$$\sigma T_{cielo}^4 = \xi_{cielo} \sigma T_{amb}^4 \tag{3-28}$$

El coeficiente de transferencia de calor h_c se calcula mediante (Mills,1995) [31]:

$$h_{c} = \frac{k_{a}}{L} \left(\bar{N} u_{f}^{7/2} - \bar{N} u_{n}^{7/2} \right)$$
(3-29)

La radiación solar G se evalúa teniendo en cuenta la normal al plano incidente y la radiación global sobre la horizontal según Modelo C (Iqbal, 1983). El Modelo C es un modelo de radiación ampliamente utilizado que evalúa la radiación solar considerando los mecanismos de transmitancia, reflectancia y absorbencia de la atmósfera, utilizando parámetros atmosféricos estándares para la zona considerada; α es la absorbancia de la superficie del silo, ξ la emitancia y σ la constante de Stefan-Boltzmann.

La interacción entre el suelo y el fondo del silo bolsa, se tiene en cuenta como resultado de resolver la ecuación de conducción de calor en el subdominio Ω_2 (modelo en 2D). La

temperatura inicial del suelo T_{suelo} se estimó mediante la relación propuesta por Carslaw et al. (1959) [32]:

$$T = T_{suelo}(y,t) = T_1(y) + T_2 exp\left(-y\sqrt{\frac{2\Psi}{D_{suelo}}}\right) \left[cos\left(\Omega t - y\sqrt{\frac{2\Psi}{D_{suelo}}} - \phi\right)\right] en \Gamma_3$$
(3-30)

Donde T_1 y T_2 son parámetros diarios o anuales de la temperatura del suelo, ϕ es el ángulo fase y Ψ la frecuencia angular. Además, a una profundidad de 2 m debajo del silo bolsa se impuso la temperatura media anual local.

Las condiciones iniciales y de contorno asociadas al balance de agua (Ecuación (3-12)) son:

$$W_{g}(x, y, z, t = 0) = W_{0}(x, y, z)$$
 en Ω_{1} (3-31)

que implica que se conoce la humedad inicial del grano W_0

$$\frac{\partial p_v}{\partial n} = 0 \implies \eta D_{ef} \frac{\partial W_g}{\partial n} = -\omega D_{ef} \frac{\partial T}{\partial n} \qquad en \ \Gamma_1 \ y \ \Gamma_2 \qquad (3-32)$$

Se considera que el silo bolsa es hermético a la transferencia de humedad con el exterior.

Las condiciones de contorno asociadas a los balances de dióxido de carbono y oxígeno intergranario (Ecuaciones (3-16) y (3-17)) consideran la transferencia de gases a través de la cobertura plástica:

$$-D_{CO_2}^* \frac{\partial CO_2}{\partial n} = \frac{P_{CO_2} P_{atm}}{L} [CO_2 - CO_{2_{out}}] \quad en \ \Gamma_1$$
(3-33)

$$-D_{O_2}^* \frac{\partial CO_2}{\partial n} = \frac{P_{O_2}P_{atm}}{L} [O_2 - O_{2_{out}}] \quad en \Gamma_1$$
(3-34)

Donde P_{atm} en atm es la presión atmosférica, P_{CO_2} y P_{O_2} es la permeabilidad equivalente del plástico al CO₂ y O₂ respectivamente. Ambas resistencias fueron calculadas usando un modelo en serie que tiene en cuenta que el silo bolsa está constituido por una mezcla de polietileno de alta densidad y polietileno de baja densidad (Abalone, et al., 2011a) [12]. Las concentraciones de CO₂ y O₂ en el ambiente (CO_{2out} y O_{2out}) en (% V/V) se fijaron en 0.03% V/V y 21.00% V/V respectivamente.

La ecuación de Darcy se resuelve para el caso 2D en términos de la función de corriente imponiendo un valor nulo de la función sobre la frontera de Ω_1 .

Pérdida de materia seca

Numerosos estudios relacionan el nivel de pérdida de materia seca con la disminución de la calidad del grano almacenado. Si bien no hay ningún estudio que haya determinado el límite de pérdida de materia seca necesario para obtener descuentos en el precio de comercialización de la soja o del trigo, es generalmente aceptado que, a mayor respiración, mayor nivel de pérdida de calidad.

A través del conocimiento de la ecuación de respiración, el cociente respiratorio y la cantidad de CO_2 generado es posible determinar las pérdidas de materia seca de un producto durante el almacenamiento. Por ejemplo, de acuerdo a la reacción de oxidación de un carbohidrato típico (Ecuación (3-21)) por cada mol de glucosa que se consume (180 g) se generan 6 moles de CO_2 (264 g). Esto implica que la generación de 14,7 g de CO2 representa una pérdida de 1% de materia seca. Por tanto, la pérdida de materia seca se estima como:

$$d_m(t) = \frac{180g}{264g} Y_{CO_2} \tag{3-35}$$

La pérdida de materia seca acumulada entonces será:

$$DML(t) = \int_0^t d_m(t)dt \tag{3-36}$$

4. Resolución del modelo matemático

La solución aproximada del sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales del modelo del silo bolsa se implementó en COMSOL Multiphysics 4.3 (COMSOL Multiphysics User's Guide (2013)), software de análisis y resolución de aplicaciones físicas y de ingeniería, especialmente fenómenos acoplados o multifísicos por el Método de los Elementos Finitos. La desratización se realizó con una malla no estructurada con una densificación sobre la frontera del dominio, donde se concentran los mayores gradientes de temperatura, humedad y concentración de O2 y CO2, como muestra la Figura 5.

5. Validación de los modelos de simulación

La validación del modelo del silo bolsa se realizó a través de la comparación de la temperatura, el contenido de humedad y las concentraciones de CO_2 y O_2 calculadas con mediciones experimentales.

Para la validación de los resultados de temperatura y contenido de humedad se emplearon los datos reportados por la EEA INTA Balcarce (37.317 Sur, 59.150 Oeste) correspondiente a ensayos realizados para trigo (Rodríguez, et al., 2001b) [33] y soja (Rodríguez, et al., 2001c) [34] en la estancia San Lorenzo, de Zubiaurre S.A., en el partido de Tandil, provincia de Buenos Aires.

Para novelizar la respiración del trigo se empleó la correlación desarrollada por White et al. (1982) [17] que determina la cantidad de dióxido de carbono liberada (mg CO2/kg materia seca en 24 hs). En el caso de la soja se implementaron las correlaciones de respiración desarrolladas por Echandi (2012) [35]. El detalle de los parámetros del modelo puede consultarse en Gastón et al. 2009, Abaldone et al. 2011c y Arias Barreto et al. 2013. [10] [14] [16]

La desviación relativa media (MRD) y el error estándar (SE) se emplearon para determinar la calidad del ajuste. Un alto valor de MRD y SE significa que el modelo falla en explicar las variaciones de las mediciones experimentales. Para ambos granos SE varió de 1 a 2C. Como ejemplo de las comparaciones realizadas en las Figuras 6 y 7 se muestra la evolución de la temperatura medida y calculada en tres niveles de la bolsa (superior = 1.45 m; medio = 0.8 m; fondo = 0.10 m) para trigo y soja respectivamente.



Figura 6. Comparación entre mediciones (símbolos) y predicciones de temperatura (líneas) en tres niveles en el silo bolsa, \circ ______ superior; \circ ______ medio; \circ ______ fondo para trigo a 12.5% w.b y $T_0 = 43.5C$



Figura 7. Comparación entre mediciones (símbolos) y predicciones de temperatura (líneas) en tres niveles en el silo bolsa, o_____ superior; o_____ medio; o_____fondo, para soja a 12.5% w.b y T₀ = 6.00C

También se validó el proceso de difusión de gases en un lecho de granos almacenado con contenidos de humedad no uniforme a escala de laboratorio empleando una celda de difusión construida especialmente para tal fin. LasFigura y 9comparan las mediciones de CO_2 y O_2 (círculos) de los tres ensayos con trigo y soja y la correspondiente curva calculada con el modelo.



Figura 8. Perfil de concentraciones de CO₂/O₂ medidos (círculos) y calculados (líneas continuas) cada 1 hora para trigo



Figura 9. Perfil de concentraciones de CO₂/O₂ medidos (círculos) y calculados (líneas continuas) cada 1 hora para soja

En general, en trigo, los errores relativos resultaron del orden del 10% para ambos gases. En soja los errores relativos son en promedio menores a 6% para el CO_2 y a 2% para el O_2 .

6. Aplicaciones del modelo de simulación y estudios realizados

Una vez validado el modelo el mismo se empleó para:

1. Analizar la evolución las variables relevantes ligadas a la conservación de los granos en respuesta a las condiciones climáticas de la zona agrícola considerada.

2. Analizar la evolución de la concentración de los gases en los silos bolsa

3. Analizar el efecto de la convección natural en la distribución de temperatura y migración de humedad

4. Analizar el efecto de la orientación del silo bolsa

5. Analizar el efecto perforaciones en la evolución de la concentración de gases

6. Analizar el proceso de difusión de CO_2 desde focos de granos con alto contenido de humedad

7. Analizar la factibilidad de control de insectos en las bolsas.

Se resumen a continuación los resultados más importantes de los estudios realizados referidos a los dos primeros items.

6.1. Análisis del almacenamiento en silobolsas para diferentes condiciones climáticas.

Se analizó el almacenamiento de trigo y soja para tres zonas productivas típicas de Argentina: una con condiciones climáticas sub-tropicales (Saenz Peña, provincia de Chaco), intermedia (Pergamino, provincia de Buenos Aires) y templada (Balcarce, provincia de Buenos Aires) de Argentina. La Figura 10 muestra la temperatura y la radiación solar promedio en dichas áreas agrícolas.

Para el caso del trigo se estudió el embolsado desde enero a junio, con un contenido de humedad inicial del grano de 12, 14 y 16% w.b y temperaturas iniciales de 25C y 40C. Para soja se estudia el embolsado desde abril a diciembre con un contenido de humedad inicial del grano en 13, 15 y 17% w.b y temperaturas iniciales de 15C y 25C.



Figura 10. Comparación de la temperatura ambiente y la radiación solar promedio en las áreas agrícolas

6.2 Comparación de los cambios de temperatura y humedad relativa del silo bolsa.

Los resultados de la simulación numérica muestran que los gradientes de temperatura y de contenido de humedad se concentran en una capa del orden de 0.20m de espesor por debajo de la superficie del silo bolsa. Esto significa que aproximadamente el 25% del grano almacenado está afectado por las fluctuaciones horarias de las condiciones climáticas estacionales y en consecuencia estará expuesto a mayores pérdidas de calidad y deterioro. La redistribución del contenido de humedad se produce en dirección opuesta a los gradientes de temperatura. Del verano al invierno la humedad migra principalmente hacia la superficie y en menor medida hacia la base del silobolsa (< 1% b.h). Tanto para trigo y soja las evoluciones de temperatura para grano seco y húmedo resultaron casi idénticas. Por esta razón, sólo se presentarán los resultados correspondientes a la peor condición de embolsado (grano más húmedo).

Las Figuras 11 y 12 muestran el cambio de la temperatura debajo de la superficie plástica (y =1.4m) y en el centro (y =0.8m) junto con la evolución de la temperatura promedio del silobolsa. Se puede apreciar la fuerte influencia de las condiciones climáticas estacionales en la evolución de la temperatura del grano embolsado. Esta es una característica que diferencia este sistema de los silos metálicos convencionales y tiene importantes implicancias. La medición de la temperatura del grano es la principal herramienta utilizada por los productores y la industria de para monitorear condiciones adecuadas de granos almacenamiento en las estructuras de almacenamiento convencionales (silos metálicos y celdas). Los resultados mostrados en las Figuras 11 y 12 muestran que esta tecnología no es adecuada para el seguimiento de las condiciones de almacenamiento en silos bolsa. En un silo convencional cualquier aumento de la temperatura detectada en el núcleo por las termocuplas se asocia a un calentamiento local debido a la respiración y deterioro del ecosistema. En el silo bolsa (200 tn de capacidad), la razón (área de transferencia de energía /volumen de grano) es mayor que en los silos convencionales con igual capacidad, siendo 1.42m²m⁻³ v 0.79m²m⁻³, respectivamente (Bartosik, et al., 2008) [7]. Por lo tanto, el cambio de temperatura en el núcleo de un silo bolsa, resultante del balance entre el calor liberado por la respiración y el calor transferido al medio ambiente, es altamente influenciado por las condiciones climáticas externas (Rodríguez, et al., 2001b, 2001c, 2002) [33][34][2]. Estas simulaciones muestran que, para las condiciones climáticas consideradas, el calor liberado por la respiración no podrá compensar las pérdidas de calor hacia el medio ambiente y la temperatura del silo bolsa disminuirá continuamente del verano al

invierno con el advenimiento de la primavera la temperatura del silo bolsa aumentará naturalmente por efecto de las condiciones climáticas, sin que ello implique una mayor actividad biológica. Esto demuestra que el monitoreo de temperatura no es confiable para detectar actividad biológica en silos bolsa.



Figura 11: Evolución de la temperatura del trigo a diferentes alturas dentro del silobolsa. Condiciones de almacenamiento: 16%b.h, 25°C.



Figura 12: Evolución de la temperatura de la soja a diferentes alturas dentro del silobolsa. Condiciones de almacenamiento: 17%b.h, 25°C.

Estas gráficas muestran además que las oscilaciones de la temperatura se atenúan casi completamente en la zona central de la bolsa (y=0.8m), la temperatura decrece y aumenta debido al intercambio de energía con el medioambiente. En un silo convencional sin aireación, la temperatura en la zona central permanece prácticamente constante.

Se predijo la humedad relativa de equilibrio (HRE). Cuando se embolsa grano seco (trigo con 12-14% b.h, soja con 13% b.h) la HRE resultó <70% (tomado como límite de seguridad) durante el período analizado en las tres zonas agrícolas. Con grano húmedo (trigo con 16% b.h, soja con 15-17% b.h), la HRE resulta siempre superior a 70%. En la capa superior (y= 1.4 m) la HRE disminuyó al enfriarse el grano como consecuencia de las condiciones climáticas, pero no lo suficiente como para alcanzar condiciones de almacenamiento seguro, como se ilustra en las Figuras 13 y 14. La principal causa del deterioro de los granos húmedos es la actividad de los microorganismos. Estos resultados demuestran la importancia de mantener la hermeticidad del silobolsa. Si bien el grano húmedo genera condiciones anaeróbicas que previenen la actividad de la microflora (Weinberg et al., 2008) [36], cualquier filtración sería favorable para la actividad fúngica aeróbica causando deterioro y reduciendo el tiempo de almacenamiento seguro.



Figura 13: Evolución de la humedad relativa de equilibrio (HRE) en Balcarce, Pergamino y Sáenz Peña. Condiciones de almacenamiento: 16%b.h, 25°C.



Figura 14 Evolución de la humedad relativa de equilibrio (HRE) en Balcarce, Pergamino y Sáenz Peña. Condiciones de almacenamiento: 15% w.b, 15C

6.3 Comparación de la concentración de CO₂ y O₂

La comparación de los niveles de referencia de CO_2 y O_2 entre las tres localidades se realiza en términos de la evolución de la concentración promedio de ambos gases. Los resultados mostraron que los valores referenciales de O_2 y CO_2 dependen fuertemente del contenido de humedad inicial y de la temperatura de embolsado del grano, tipo de grano y las condiciones climáticas de la zona agrícola.

La Figura 15 ilustra la concentración promedio de los gases en bolsas con trigo en las tres localidades para una temperatura inicial de embolsado de 25°C. Se puede apreciar que las condiciones climáticas producen cambios significativos en los niveles de referencia luego de 180 días de almacenamiento para 12% y 14% b.h. Con grano húmedo se alcanzan las condiciones anaeróbicas propicias para la conservación.



Figura 15: Evolución de la concentración de gases en Sáenz Peña, Pergamino y Balcarce. T_{inical}25°C

La Figura 16 ilustra la concentración promedio de los gases en bolsas con soja. Ochandio et al. (2012) [35] demostró que para temperaturas menores a 15C el ritmo de respiración de la soja es muy bajo, prácticamente nulo. En consecuencia, los niveles de referencia de CO₂son menores que para trigo, resultando para soja seca menores a 3 % V/V. Solamente se alcanzó la condición de anaerobiosis para soja con 17% b.h en la localidad de Saenz Peña. Para soja húmeda los niveles de referencia de CO₂se encuentran en promedio entre 5 y 10% V/V, dependiendo de la localidad mientras que para trigo húmedo entre 15 y 19%V/V.



Figura 16 Evolución de la concentración de gases en Sáenz Peña, Pergamino y Balcarce. T_{inicial} 25C

6.4 Comparación de la pérdida de materia seca (DML)

Para estimar el efecto de las condiciones de almacenamiento en la calidad del grano se calculó la DML. White et al. (1982) [17] considera que una DML de 0.1% es inaceptable para trigo y si el grano se empleará como semilla, el límite de almacenamiento seguro es 0.04% de DML.

La Figura 17 presenta la DML promedio del silobolsa para trigo a 12, 14 y 16%b.h, 25°C y 40°C en las tres localidades. Para la peor condición de almacenamiento, trigo a 16%b.h y 40°C, la DML media en promedio fue (0.015 ± 0.004) % luego de aproximadamente 20 días. De allí en más, el incremento de la DML presumiblemente resultaría pequeño debido a la inhibición de la respiración, ya que el nivel de O₂ predicho por el modelo se mantuvo muy bajo. Las líneas en trazos en la Figura 10 darían una estimación de la magnitud de la DML media producida en un silobolsa que ha perdido hermeticidad, de forma tal que se dispone de O₂ en forma irrestricta para la respiración. En tales condiciones, la DML excedería los límites permitidos para el uso de trigo para semilla pero no serían lo suficientemente elevados para disminuir la calidad comercial del grano.

La Figura 18 presenta la DML promedio del silobolsa para soja a 13, 15 y 17%b.h, 25°C en las tres localidades. No hay ningún estudio que haya determinado el límite de pérdida de materia seca necesario para la comercialización de la soja, es generalmente aceptado que a mayor respiración, mayor nivel de pérdida de calidad. El máximo valor obtenido resulto 0.028%.



Figura 17: Pérdida de materia seca (DML) en trigo almacenado en silobolsa en Balcarce, Pergamino y Sáenz Peña. Temperatura inicial: a) 25°C; b) 40°C



Figura 18 Pérdida de materia seca (DML) en soja almacenada en silo bosa en Balcarce, Pergamino y Sáenz Peña. Temperatura inicial 25C

7. Conclusiones

En el presente trabajo se describe un modelo del ecosistema de granos embolsados herméticamente. Basado en el análisis de los fenómenos de transporte el modelo predice las variables relevantes para evaluar las condiciones de almacenamiento y el deterioro potencial de los mismos por medio de simulación computacional. Se describió la validación del modelo para trigo y soja.

Se discute el efecto de las condiciones climáticas en la evolución de los paramentos relevantes del sistema. La temperatura y el contenido de humedad del grano, la humedad relativa intergranaria y los valores de referencia de los niveles promedio de O_2 y CO_2 fueron predichos para tres zonas productivas típicas. Las condiciones climáticas estacionales ejercen una la fuerte influencia en la evolución de la temperatura del grano. Una capa superficial del orden del 25% del grano embolsado está sujeta a las fluctuaciones horarias ambientales y a un leve incremento en el contenido de humedad. Para grano húmedo, la HRE de la capa superior es mayor que la de almacenamiento seguro, incluso durante el invierno, resultando factible la actividad fúngica si hay pérdida de hermeticidad.

La DML predicha para todas las condiciones de almacenamiento no superó los límites para producir una disminución en la calidad comercial del grano; no obstante, la calidad para semilla podría ser afectada en caso de almacenar grano húmedo.

Los resultados mostraron que los valores referenciales de O_2 y CO_2 dependen fuertemente del contenido de humedad inicial y de la temperatura de embolsado del grano. Además, la

condición climática agrícola produce cambios significativos, especialmente para grano seco y levemente húmedo.

8. Agradecimientos

Los autores agradecen a las siguientes Instituciones: ANPCYT/FONCYT (PICT 2008 0460), CONICET, Universidad Nacional del Rosario (PID ING295) al INTA-PRECOP Proyecto: Eficiencia en la Postcosecha, y al Convenio de Asistencia Técnica INTA-Empresas Fabricantes de Bolsas Plásticas por el financiamiento del presente trabajo.

Bibliografía

[1] Rodríguez, J.C., Bartosik, R. E., Malinarich, H.D., Exilart, J.P. and Nolasco, M.E. "Almacenaje de granos en bolsas plásticas: Sistema silobag", *Informe final de girasol. EEA INTABalcarce.*

http://www.inta.gov.ar/balcarce/info/documentos/agric/posco/gra nos/silobag.htm, 2001.

[2] Rodríguez, J. C., Bartosik, R. E., Malinarich, H. D. and Maier, E. E., "Silobag: evaluation of a new technique for temporary storage of wheat in the field", *In: Proceeding of the 8th International Working Conference on Stored Products Protection*, York, England, 2002, pp. 1018-1023.

[3] Rodríguez, J. C., Bartosik, R. E., Malinarich, H. D., Exilart, J. P. andNolasco, M. E."IP Short term storage of Argentine cereals in Silobags to prevent spoilage and insects", *In: Proceeding of the International Quality Grain Conference*, Purdue University, USA, 2004, pp. 1-15.

[4] Ochandio, D., Rodríguez, J., Rada, E., Cardoso, L. and Bartosik, R., "Almacenamiento de cebada cervecera en bolsas plásticas herméticas", *In: Proceeding of the X Argentine Congress of Rural Engineering and II of MERCOSUR*, Rosario, Argentina, 2009, pp. 238.

[5] Ochandio, D., Cardoso, L., Bartosik, R., de la Torre, D., Rodríguez, J. and Massigoge, J., "Storage of quality malting barley in hermetic plastic bags", *In: Proceeding of the 10th Int. Working Conference on Stored Product Protection*, Portugal, 2010, pp. 331-337.

[6] Bartosik, R. "An inside look at the silo-bag system", In: Proceeding of 9th International Conference on Controlled Atmosphere and Fumigation in Stored Products, CAF2012, 2012, pp. 117-129.

[7] Bartosik, R. E., Cardoso, M. L. and Rodríguez, J. C., "Early detection of spoiled grain stored in hermetic plastic bags (silobags) using CO2 monitoring", *In: Proceeding of 8th International Conference on Controlled Atmosphere and Fumigation in Stored Products*, 2008, pp. 550-554.

[8] Cardoso, M. L., Bartosik, R. E., Rodríguez, J. C. and Ochandio, E., "Factors affecting carbon dioxide concentration in interstitial air of soybean stored in hermetic plastic bags (silobag), *In: Proceeding of the 8th Int. Conference on Controlled Atmosphere and Fumigation in Stored Products*, 2008, pp. 565-568.

[9] Rodríguez, J. C., Bartosik, R. E., Cardoso, M. L. and Crocce, D., "Factors affecting carbon dioxide concentration in interstitial air of wheat stored in hermetic plastic bags (silobag)", In: Proceeding of the 8th International Conference on Controlled Atmosphere and Fumigation in Stored Products, Chengdu, China, 2008, pp. 589-592.

[10] Gastón, A., Abalone, R., Bartosik, R. E. and Rodríguez, J. C., "Mathematical modelling of heat and moisture transfer of wheat stored in plastic bags (silo-bags)", *Biosystems Engineering*, N° 104, 2009, pp. 72-85.

[11] Abalone, R.M., Gastón, A., Cassinera, A., and Lara, M. A. "Modelización de la distribución de la temperatura y humedad en granos almacenados en silos", *Mecánica Computacional*. Nº 24, 2006, pp. 233-247.

[12] Abalone, R., Gastón, A., Bartosik, R., Cardoso, L. and Rodríguez, J. "Gas concentration in the interstitial atmosphere of a wheat silo-bag. Part I: Model development and validation", *Journal of Stored Products Research*, N° 47, 2011a, pp. 268-275.
[13] Abalone, R., Gastón, A., Bartosik, R., Cardoso, L. and Rodríguez, J., "Gas concentration in the interstitial atmosphere of a wheat silo-bag. Part II: Model sensitivity and effect of grain storage conditions", *Journal of Stored Products Research*, N° 47, 2011b, pp. 268-275.

[14] Abalone, R. and Gastón, A., "Mathematical modelling of oxygen and carbon dioxide concentration profiles in the interstitial atmosphere of silo-bags", *In: Proceeding of XXXIV CIOSTA CIGR V Conference 2011: Efficient and safe* production processes in sustainable agriculture and forestry, Vienna, Austria, 2011c, pp. 1-9.

[15] Arias Barreto, A., Abalone, R. and Gastón, A., "Simulación computacional de la difusión de gases en sistemas de almacenamiento hermético", *Mecánica Computacional*, N° 30, 2011, pp. 1575-1589.

[16] Arias Barreto A., Abalone, R., Gastón, A., Bartosik, R., "Analysis of storage conditions of a wheat silo-bag for different weather conditions by computer simulation", *Biosystems Engineering*,N° 116 (4), 2013, pp. 497-508.

[17] White, N. D. G, Sinha, R. N. and Muir, W. E., "Intergranular carbon dioxide as an indicator of biological activity associated with the spoilage of stored wheat", *Canadian Agricultural Engineering*, N° 24(1), 1982, pp. 35-42.

[18]Driscoll, R., Longstaff, B.C. and Beckett, S., "Prediction of insect populations in grain storage", *Journal of Stored Products Research*, N° 36, 2000, pp. 131-151.

[19] Whitaker, S., "Simultaneous heat, mass, and momentum transfer in porous media: A Theory of Drying", *Advances in heat transfer*, 1977, pp. 119-203.

[20] Thorpe, G. R., and Whitaker, S. "Local mass and thermal equilibria in ventilated grain bulks. Part I: The development of heat and mass conservation equations", *Journal of Stored Products Research (Journal of Stored Product Research)*, N° 28, 1992a,pp. 1-9.

[21] Thorpe, G. R., and Whitaker, S. "Local mass and thermal equilibria in ventilated grain bulks. Part II: The development of constrains", *Journal of Stored Products Research (Journal of stored products research)*, N° 28, 1992b, pp. 11-30.

[22] Singh, A.K, Leonardi, E. and Thorpe, C.R., "A solution procedure for the equations that govern three-dimensional free convection in bulk stored grains", *Trans. of ASAE*, 1993, pp. 1159-1173.

[23] Jimenez-Isla, H. "Modelamiento matemático de los procesos de transferencia de momentum, calor y masa en medios porosos", *PHD tesis*, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, 1999.

[24] Nield, D.A, and A. Bejan. *Convection In Porous Media*. USA: Springer-Verlag. 1992.

[25] Khankari, K.K. Patankar, S.V. and Morey, R.V., "A mathematical model for natural convection moisture migration in stored grain", *Trans. of ASAE*, N° 38(6), 1995, pp. 1777-1787

[26] Brooker, D., Bakker-Arkema, F.W. and Hall, C.W., *The Drying and Storage of Grains and Oilseeds*. New York: Van Nostrand Reinhold, Avi Book, 1992.

[27] Keey, R. B. *Drying principles and practice*, Pergamon Press, UK, 1975.

[28] Van Brakel, J., Heertjes, P.M. "Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity. a tortuosity and a constrictivity factor." *International Journal of Heat and Mass Transfer*, . 1974, pp. 1093-1103.

[29]Giner, S.A. "Design of continuous wheat dryers. Simulation of heat and mass transfer and quality losses". *Doctoral Thesis*, Univ. Nacional de la Plata, La Plata, Argentina, 1999.

[30] Thorpe, G.R. "Physical basis of aeration", *In The Mechanics and Physics of Modern Grain Aeration Management*, by S Navarro and R.T Noyes. Boca Raton: CRC Press, 2002.

[31] Mills, A. F. Heat Transfe, Irwin, 1995.

[32] Carslaw, H. S., y Jaeger, J.C. *Conduction of heat in solids*, Oxford Universitry Press, UK, 1959.

[33] Rodríguez, J Bartosik, R, Malinarch, H.D, Exilart, J.P, and Nolasco, M.E. "Almacenaje de granos en bolsas plásticas: Sistema silobag", *Balcarce: Informe Final de Trigo EEA INTA*, 2001b.

[34] Rodríguez, J, Bartosik, R, Malinarch, H.D, Exilart, J.P, and Nolasco, M.E. "Almacenaje de granos en bolsas plásticas: Sistema silobag", *Balcarce: Informe Final de Soja EEA INTA*, 2001b.

[35] Ochandio, D., Bartosik, R., Yommi, A., and Cardoso, L."Carbon dioxide concentration in hermetic storage of soybean (glycine max) in small glass jars", *Proc of 9th International Conf. on Controlled Atmosphere and Fumigation in Stored Products*, 2012, pp. 495-500.

[36] Weinberg, Z.G, Yan, Y., Chen, Y., Finkelman, S., Ashbell, G, and Navarro, S. "The effect of moisture level on high moisture maize (zea mays) under hermetic storage conditions in vitro studies", *Journal of Stored Products Research*,N^o 44, 2008, pp. 136-144.

MODELADO MATEMÁTICO DE LA TRANSFERENCIA DE ENERGÍA EN EL PROCESAMIENTO DE ALIMENTOS: EJEMPLOS Y APLICACIONES

NOEMI E. ZARITZKY

Resumen:

Se describen diferentes ejemplos de modelado y simulación numérica de transferencia de energía en ingeniería de alimentos utilizando el método de elementos finitos en dominios de geometría irregular. El primer caso se refiere al calentamiento de embutidos cárneos acoplado a la simultánea inactivación de la bacteria *E.coli* O157: H7 asociada al síndrome urémico hemolítico. El segundo ejemplo incluye la descripción de dos de las etapas del procesamiento de cangrejos marinos: i) el tratamiento térmico para lograr el desprendimiento del tejido muscular adherido al exoesqueleto, lo cual requiere la desnaturalización de las proteínas miofibrilares; ii) la congelación de estos productos de geometría irregular cuyas propiedades varían fuertemente con la temperatura y en los que se ha utilizado un cambio de variables (formulación entálpica y función de Kirchhoff) para facilitar la solución.

Abstract:

Different examples of modeling and numerical simulation of heat transfer in food engineering using the finite element method in irregular domains are described. The first case refers to the thermal treatment of meat products with simultaneous inactivation of *E.coli* O157: H7 associated with hemolytic uremic syndrome. The second example includes the description of two stages of marine crabs processing: i) the initial thermal treatment to achieve the release of muscle tissue attached to the exoskeleton, which requires the denaturation of myofibrillar proteins; ii) the freezing of crab products in which the thermal properties vary strongly with temperature; a change of variables (enthalpy formulation and Kirchhoff function) was used in some cases to obtain the solution.

¹Ingeniero Químico (UNLP) y Dra en Ciencias Químicas (UBA). Profesora Titular Facultad de Ingeniería Universidad Nacional de La Plata. Investigador Superior del CONICET. Directora del Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA)

1. Introducción

La simulación computacional aplicada а procesos de transferencia de calor en alimentos es una herramienta fundamental para el desarrollo de nuevas tecnologías v metodologías de trabajo a lo largo de toda la cadena de elaboración de productos. La simulación computacional basada en la solución no estacionaria de las ecuaciones diferenciales a derivadas parciales aporta información detallada, tanto en función del tiempo como de las coordenadas espaciales. Sin embargo hay que tener en cuenta que la simulación numérica resulta útil siempre y cuando el modelo hava sido validado experimentalmente, alimentando al código computacional propiedades termo-físicas y coeficientes de transferencia calórica en interfase determinados a través de experimentos independientes. El método de elementos finitos (MEF) es útil para simular procesos donde las geometrías no pueden representarse utilizando una grilla regular. Sin embargo esta versatilidad se gana a expensas de mayores requerimientos en cuanto a memoria, tiempos de ejecución de máquina y criterios para asegurar la estabilidad del método.

Se describen a continuación tres ejemplos de aplicación del modelado de la transferencia de energía en diversos sistemas realizados en nuestro grupo de investigación y en los que han participado activamente la Dra M.V. Santos del CIDCA (Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos UNLP- CONICET- CIC) y la Dra Jimena Dima del CENPAT (Centro Nacional Patagónico- CONICET). El primer ejemplo se refiere al calentamiento de embutidos cárneos acoplado a la simultánea inactivación de la bacteria E.coli O157: H7 asociada síndrome urémico hemolítico. Los ejemplos al otros corresponden a la descripción de dos de las etapas del procesamiento de cangrejos marinos: i) el tratamiento térmico para lograr el desprendimiento del tejido muscular adherido al exoesqueleto, lo cual requiere la desnaturalización de las proteínas miofibrilares y ii) la congelación de estos productos a base de crustáceos marinos, de geometría irregular cuyas propiedades varían fuertemente con la temperatura y en los que en algunos casos se ha utilizado un cambio de variables (entalpia y función de Kirchhoff) para facilitar la solución.

2. Inactivación microbiana en productos cárneos elaborados acoplando la simulación numérica de la transferencia de energía con la cinética de letalidad de *Escherichia coli* O157:H7

Uno de los objetivos más importantes dentro de la industria de productos cárnicos pre-elaborados es lograr la inocuidad del producto final, de tal manera de minimizar los riesgos de supervivencia de microorganismos patógenos, afectando lo menos posible los aspectos de calidad. Entre las problemáticas encontradas en las plantas elaboradoras de embutidos se encuentra el insuficiente tratamiento térmico de los productos. Específicamente el embutido morcilla sufre un proceso de cocción en agua para aumentar la vida útil e inactivar la bacteria *Escherichia coli* O157:H7, que puede estar presente en el producto. Esta bacteria es una cepa enterohemorrágica de la bacteria E. coli que causa intoxicación alimentaria debido a la producción de verotoxina que conduce frecuentemente a severos problemas gastrointestinales y ocasionalmente a una falla renal (Síndrome urémico hemolítico, SUH). En la Argentina existen al menos 400 casos al año, constituyéndose en el país con mayor incidencia mundial (Dirección de Epidemiología Argentina, 2005).

Para estimar tiempos de tratamiento térmico adecuados los modelos matemáticos de transferencia de energía deben incorporar condiciones reales de procesamiento industrial; por ejemplo debería tenerse en cuenta que la temperatura del fluido calefactor puede disminuir en función de la carga de producto y la capacidad de los quemadores.

Los objetivos planteados en esta temática fueron establecer requerimientos de tiempo y temperatura necesarios para asegurar la destrucción del microorganismo patógeno *Escherichia coli* O157:H7 mediante la simulación numérica del proceso de calentamiento, acoplado a la inactivación térmica de dicho microorganismo y las condiciones reales de procesamiento industrial (Santos, Zaritzky, Califano, 2008; 2010a)

2.1 Modelado Matemático de la transferencia de energía

El modelado matemático del tratamiento térmico implica resolver ecuación diferencial que representa la ecuación de conducción de calor en estado no estacionario:

$$\rho \operatorname{Cp} \frac{\partial \mathsf{T}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\mathsf{k} \nabla \mathsf{T} \right) \tag{1}$$

siendo T la temperatura, t el tiempo de proceso, ρ la densidad, k la conductividad térmica y Cp el calor específico del material

Los embutidos pueden asimilarse desde el punto de vista geométrico a cuerpos irregulares bidimensionales de revolución. La ecuación diferencial que gobierna la transferencia de energía expresada en coordenadas cilíndricas para un problema axial simétrico es:

$$\rho \operatorname{Cp} \frac{\partial T}{\partial t} r = \frac{\partial}{\partial r} \left(k r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k r \frac{\partial T}{\partial z} \right)$$
(2)

Esta ecuación es válida en el dominio Ω , siendo r y z las coordenadas en geometría cilíndrica. Durante el calentamiento de estos productos las propiedades termo-físicas no varían significativamente con la temperatura, por lo que las ecuaciones diferenciales del modelo representan matemáticamente un problema lineal.

Las condiciones inicial y de contorno son las siguientes:

$$T = T_0 \qquad t = 0 \qquad \text{en } \Omega \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial z} \cdot \mathbf{n} z + \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{n} \mathbf{r}\right) \mathbf{k} = \mathbf{h} \left(\mathbf{T}_{\text{ext}} - \mathbf{T}\right) \qquad \mathbf{t} \ge 0 \quad \text{en } \delta \,\Omega_1 \tag{4}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z} \cdot nz + \frac{\partial T}{\partial r} \cdot nr\right) k = 0 \qquad t \ge 0 \qquad \text{en } \delta \ \Omega_2 \tag{5}$$

donde $\partial\Omega_1 \ y \ \partial\Omega_2$ corresponden a la interfase convectiva y al eje de simetría, respectivamente, T_{ext} es la temperatura del medio calefactor, T_0 la temperatura inicial , h el coeficiente de transferencia de calor, nz y nr son versores.

Para discretizar el dominio de geometría irregular, se utilizaron imágenes digitales del producto a simular suponiendo que el alimento presentaba un eje de simetría en r = 0, se obtuvo la curva que formaba el contorno del producto.

En el método de los elementos finitos (MEF), el dominio se divide en pequeños elementos que deben mantener lo mejor posible la figura irregular del dominio inicial y en cuyos vértices se ubican los nodos. Si se utilizan elementos triangulares la temperatura en cualquier punto del dominio se obtiene a través de funciones de interpolación y las temperaturas nodales (T1, T2, y T3) del elemento que contiene a dicho punto. Estas funciones de interpolación se las denomina funciones de forma (h1, h2, y h3) y son dependientes de la posición (Zienkiewicz y Taylor, 1994 a, b)

 $\mathbf{T} = \mathbf{T1} \cdot \mathbf{h1} + \mathbf{T2} \cdot \mathbf{h2} + \mathbf{T3} \cdot \mathbf{h3}$

La grilla utilizada en el programa desarrollado estaba compuesta por 748 nodos totales y 1324 elementos triangulares (Fig.1a).

(6)



Fig. 1 a) Superficie de revolución discretizada, representando la geometría del producto b) comparación entre los resultados numéricos (T_{pred}) y las historias térmicas experimentales (T_{exp}) correspondientes al calentamiento de una pieza de embutido. (Temperatura del medio calefactor = 66.6°C). Posición de termocupla T1: radial:1.2 cm, axial: 7.35 cm. Posición de termocupla T3: radial:2.21 cm, axial: 6.97 cm

2.2 Modelado de la Cinética de Inactivación de *Escherichia coli* O157:H7

La disminución en la población de microorganismos patógenos se puede representar por una cinética de primer orden. En general el valor típico de número de reducción de ciclos logarítmicos es $Log(N_0/N) = 12$, donde No es el número de unidades formadoras de colonias antes del proceso térmico y N el valor resultante del tratamiento; esto equivale a reducir 12 ciclos logarítmicos la población microbiana inicial. Se calculó el tiempo de proceso requerido para asegurar una reducción de la concentración de *E.coli* de 12_{log} . Para efectuar dicho cálculo se integró la ecuación de letalidad a lo largo del tiempo de calentamiento (Ec.7), en el punto más frío del alimento, hasta que el cociente $log(N_0/N)$ fuera igual a 12 (Singh y Heldman, 2001).

$$\log\left(\frac{N_0}{N}\right) = \int_0^t \frac{10^{\frac{(1-1_{ref})}{Z}}}{D_{ref}} \cdot dt$$
(7)

siendo D_{ref} es el tiempo de reducción decimal ($D_{ref} = 2.74$ min), T_{ref} es la temperatura de referencia (57 °C) y z es la constante de resistencia térmica (z = 7.44 °C). Las constantes de letalidad empleadas corresponden a las informadas por Oteiza y col. (2003, 2006) para el mismo producto (Santos y col., 2008)

2.3 Modelado de Condiciones Industriales de calentamiento. Balances Macroscópicos

En las plantas industriales los embutidos son procesados térmicamente en sistemas batch con agua, que presenta un marcado descenso de temperatura cuando se sumergen las piezas cárneas. La recuperación de la temperatura del fluido a su valor inicial depende fundamentalmente de dos parámetros: la relación de carga (LR=kg producto/kg agua) y el calor efectivo entregado por los quemadores.

Para describir las condiciones reales de procesamiento es necesario resolver el balance macroscópico de energía acoplado con el balance microscópico de energía en el producto individual. El programa computacional calcula a cada incremento del tiempo el flujo de calor total ingresado al producto cárnico, integrando numéricamente el flujo en toda el área expuesta al el fluido ($\int -k(\nabla T \cdot n)dA$); en la evaluación de esa energía se tuvo en cuenta el número de embutidos procesados en cada batch para calcular $Q_{producto}$. La energía en forma de calor se transfirió desde el quemador al fluido y desde el fluido a los embutidos. Se consideró la pérdida de calor debido a evaporación y a través de las paredes del recipiente ($Q_{perdido}$) resultando el siguiente balance macroscópico de energía :

$$Q_{\text{quemador}} = Q_{\text{w}} + Q_{\text{producto}} + Q_{\text{perdido}}$$
(8)

donde el calor entregado desde el quemador al agua (Q_w) se puede expresar como:

$$Q_{w} \Delta t = m_{w} C p_{w} (T_{ext,j+1} - T_{ext,j})$$
(9)

 $T_{ext,j}$ y $T_{ext,j+1}$ representan la temperatura del agua a un tiempo j y j + 1 respectivamente, m_w es la masa de agua en el recipiente, y Δt es el intervalo de tiempo (Santos y col. 2010 a).

2.4 Experimentos para la Validación del Modelo de Calentamiento

Con el objeto de validar el código computacional desarrollado en Matlab 6.5 se realizaron experimentos de calentamiento de embutidos baño en un termostático registrando la temperatura en función del tiempo dentro del alimento mediante termocuplas tipo T (Cu-Co) conectadas a un adquisidor (Testo 175, Testo AG, Alemania). En la Figura 1b) se puede observar la excelente concordancia entre los resultados predichos por el programa de simulación y las temperaturas experimentales obtenidas durante el calentamiento de los productos cárnicos. El experimento que se muestra a modo de ejemplo correspondió a una temperatura del medio calefactor de 66.6°C. El coeficiente de transferencia de calor del baño termostático fue medido experimentalmente forma en independiente utilizando piezas metálicas y su valor fue 1615 W/m²⁰C. Las propiedades termofísicas del producto que se alimentaron al programa principal son: $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$, k =

0.53W/mK, Cp = 3230 J/kgK (Adam v col., 1997). El error porcentual promedio entre las temperaturas experimentales y predichas fue de 3.2 %. Además se realizaron experimentos de calentamiento sumergiendo diferente número de embutidos en el recipiente semi-industrial de procesamiento para determinar el descenso de temperatura en el fluido en función de la carga (kg de producto). El calor efectivo (Q_{ef}) del guemador se midió experimentalmente dando un valor de 1450 W. Se utilizaron termocuplas ubicadas en distintos puntos en el fluido calefactor con el objeto de registrar el descenso de temperatura en función del tiempo. El error porcentual promedio entre las temperaturas predichas y experimentales fue de 2.2%.

La Figura 2a muestra el descenso de la temperatura del fluido cuando se introducen los productos cárneos. Se muestran la curva experimental y la predicción numérica obtenida mediante el acoplamiento del balance macroscópico

2.5 Aplicaciones del modelo numérico desarrollado para predecir tiempos de procesamiento variando condiciones operativas

Una vez que se validó experimentalmente el modelo matemático de transferencia de energía, tanto para la condición de temperatura del fluido calefactor constante como variable, se simulaciones numéricas realizaron en el programa computacional variando la temperatura inicial del fluido calefactor (T_{ext.0} =75- 95 °C), el coeficiente de transferencia en la interfase (h = $800-1150 \text{ W/m}^2 \text{ K}$), y la relación de carga (LR = 0.15-0.75 kg producto/ kg agua). El programa numérico para las distintas condiciones operativas analizadas (h, T_{ext,0}, LR) finalizaba al alcanzar un valor de inactivación de $12_{
m log}$ permitiendo calcular el tiempo mínimo de proceso (Fig. 2b). El descenso de la temperatura del agua al sumergirse una cierta cantidad de masa de embutidos lleva a que los tiempos del proceso para alcanzar un VI= 12log sean más altos que los predichos para una condición de temperatura de fluido constante.

En la Tabla 1 se pueden observar los tiempos de

procesamiento térmico necesarios para alcanzar un valor de inactivación (VI) = 12_{log} en función de la relación de carga LR. En el caso donde la LR tiende a cero, la cantidad de agua es mucho mayor que la cantidad de producto y se podría asumir que la temperatura del fluido se mantiene constante a lo largo del todo el proceso. El tiempo mínimo requerido en este caso ideal para una temperatura de fluido de 75°C es de 20 min. (Santos y col. 2010 a).

Sin embargo los tiempos mínimos de procesamiento que tienen en cuenta el descenso de la temperatura del fluido calefactor, son más altos (Tabla1).



Fig. 2.a Comparación entre las temperaturas predichas y experimentales del fluido calefaccionante que muestran el descenso de temperatura producido cuando se introduce la carga de producto. O: temperatura experimental, h = 1105 W/m² °C, temperatura inicial (Text,0 = 77 °C), masa de embutidos 3.5 kg, temperatura inicial de embutidos (Ti = 13 °C). El volumen de agua para ambos casos fue 10 L. b Predicción numérica del descenso de temperatura del agua en función de la relación de carga (LR=kg embutidos/kg agua) considerando h= 850 W/m^{2°}C, Text,0=75°C, temperatura inicial de producto; Ti = 13 °C.

Resulta interesante remarcar que en el caso de utilizar los tiempos teóricos de proceso, donde no se considera un descenso de temperatura del fluido calefactor, el valor de inactivación (VI) alcanzado sería menor a 12_{log}. Por ejemplo asumiendo una temperatura de fluido constante, con una LR=0.45 y h=1000W/m² °C, los VI alcanzados serían de 2.7, 1.8, y 1.5 ciclos logarítmicos para una temperatura de fluido de 90, 80, y 70 °C, respectivamente, valores que están alejados de los 12_{log} impuestos para este proceso. Esto demuestra la importancia de poder modelar adecuadamente el tratamiento térmico, ya que un insuficiente tiempo de proceso sería altamente riesgoso para el consumo de estos productos (Santos y col. 2010 a).

Por último se aplicó un método de regresión "stepwise" (SYSTAT, USA) a los tiempos mínimos de proceso obtenidos mediante simulaciones numéricas, para encontrar una ecuación que permita predecir los tiempos teniendo en cuenta la temperatura inicial del agua y la relación de carga (LR).

Tabla 1. Tiempos mínimos de proceso para alcanzar un VI=12_{log} para distintos valores de LR (relación de carga) considerando una temperatura inicial del fluido de 75°C, h=850 W/m^{2°}C y una temperatura inicial de producto de 13°C.

LR	Tiempo de
(relación de carga)	procesamiento (min)
0.75	36.8
0.60	32.2
0.45	28.5
0.30	25.9
0.15	24.3
0.00	20.0

La ecuación que representa la superficie de respuesta del sistema y el coeficiente de correlación (R=0.968) es la siguiente:

 $tp(min) = 63.276 - 0.526 \cdot T_{ext,0} + 23.206 \cdot LR^{2}$

donde $T_{ext,0}$ es la temperatura inicial del agua (°C) y LR es la relación de carga (kg producto/kg agua). La superficie de respuesta se muestra en la Fig.3



Fig.3 Superficie de respuesta de los tiempos mínimos de proceso para alcanzar un VI de 12_{log} en función de la temperatura inicial del agua (T_{ext,0}) y la relación de carga (LR=kg producto/kg agua) para una temperatura inicial de producto; Ti = 13 °C, población microbiana inicial; N₀=10⁴ UFC/embutido, y h = 850 W/m² K.

En síntesis: Se implementó un programa computacional propio para establecer los requerimientos tiempo-temperatura en el calentamiento de embutidos, con el objetivo de lograr la inactivación térmica del microorganismo *E. coli* O157:H7 (VI=12_{log}) teniendo en cuenta condiciones de procesamiento industrial para la cual existe un descenso de la temperatura del fluido cuando se sumergen los productos. El modelo matemático resuelto mediante el método de elementos finitos se basó en resolver el balance microscópico diferencial de energía acoplando la cinética de destrucción microbiana y el balance macroscópico de energía térmica. Se estudió el efecto de distintas relaciones de carga en el descenso de temperatura del agua y mediante el algoritmo de cálculo se pudieron calcular tiempos mínimos de proceso para alcanzar una reducción de 12_{log} en la población microbiana controlando eficientemente el proceso de esterilización.

El modelo numérico desarrollado constituye una herramienta útil para las plantas elaboradoras de este tipo de embutidos cuando se requiere determinar condiciones de tiempotemperatura que aseguren la inocuidad del alimento.

3. Modelado de la transferencia de energía en el procesamiento de especies de crustáceos patagónicos

La industria pesquera de la Provincia de Chubut se ha desarrollado con la captura y el procesamiento de un conjunto tradicional de peces y mariscos. En los últimos años, y como consecuencia de la disminución de los recursos tradicionales, ha surgido interés desde el sector industrial por recursos con posibilidades de mercado aún no aprovechadas. En el Litoral de la Provincia del Chubut, en las aguas de los Golfos Nuevo y San Jorge existen dos especies de cangrejos: Ovalipes trimaculatus y *Platyxanthus patagonicusn* ambas reconocidas como recursos pesqueros y de valor comercial (Wyngaard y col., 2001). A nivel mundial, su comercialización se ha desarrollado en base a productos congelados. En contraste con otros países de la región como, Chile y Brasil, en los que las capturas de cangrejos suelen estar en el orden de miles de toneladas (Edwards y Early, 1998), la explotación de este recurso en Argentina se ha visto escasamente desarrollada debido a la falta de información tecnológica para su procesamiento. Una de las características más importantes de la industrialización de los cangrejos, es que las especies deben mantenerse vivas hasta el momento de su procesamiento, puesto que apenas se produce la muerte, comienzan a manifestarse alteraciones de origen enzimático, químico y microbiológico. Otra de las características de su industrialización es que el tejido muscular se presenta adherido al caparazón por lo que es imprescindible un tratamiento térmico para poder desprenderlo.

Según lo recomendado por el Codex Alimentarius (1983) dicha acción de calentamiento "debe desarrollarse durante un período suficiente para que el centro térmico alcance temperaturas que produzcan la coagulación de las proteínas". Si bien la penetración del calor debe ser suficiente para desnaturalizar las proteínas del músculo, la exposición al calor excesivo puede dar lugar a la deshidratación del tejido y a un deterioro de la textura y de la capacidad de sus proteínas para formar gel (Baxter y Skonberg, 2007). El diseño de un proceso de transferencia de energía adecuado, facilita la separación del músculo adherido al exoesqueleto formando un gel fácil de

desprender. Por otra parte en lo referente a la congelación de estos productos a los efectos de estimar los requerimientos energéticos y diseñar adecuadamente los equipos de congelación es necesario predecir los tiempos de proceso de manera precisa. La simulación numérica del proceso de transferencia de energía durante la congelación (proceso con cambio de fase) permite calcular la distribución tiempo-temperatura en todo el dominio del alimento variando distintos parámetros como son la temperatura del aire refrigerante y los coeficientes de transferencia de calor, entre otros. Simular numéricamente la congelación implica resolver un problema matemático fuertemente no lineal dado que las propiedades termofísicas del la alimento intervinientes en ecuación diferencial (conductividad térmica, calor específico y densidad) son función de la temperatura. La variación de estas propiedades termofísicas con la temperatura es muy abrupta debido a la conversión de agua a hielo en alimento durante la congelación.

Se describen a continuación los problemas encarados con referencia al modelado matemático y la simulación numérica de la transferencia de energía durante: i) el calentamiento de crustáceos para lograr separar el exoesqueleto del músculo y b) la congelación de productos a base de cangrejos (pinzas y "pouches" de pulpa de carne). Estos trabajos se realizaron en el marco de una colaboración con el CENPAT (Centro Nacional Patagónico- CONICET)

3.1 Transferencia de energía y análisis de la desnaturalización proteica en la etapa de procesamiento térmico

Dado que la carne de los cangrejos se encuentra adherida al exoesqueleto se requiere diseñar un tratamiento térmico adecuado para poder desprenderla sin afectar su textura. Los objetivos planteados fueron: a) analizar la transferencia de energía durante el procesamiento térmico de especies cangrejos patagónicos de la costa argentina, realizando mediciones experimentales y modelando matemáticamente las historias térmicas, en sistemas de transferencia térmica tridimensional y de geometría irregular; b) determinar la cinética de desnaturalización térmica de las proteínas
miofibrilares y las energías de activación, durante el calentamiento del producto a diferentes temperaturas y tiempos, utilizando Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC); c) vincular la información obtenida para el diseño tecnológico del proceso (Dima, Baron, Zaritzky, 2012)

3.1.1 Curvas de penetración térmica.

Los cangrejos *P. patagonicus* y *O. trimaculatus* fueron capturados por buceo y trampas en el Golfo Nuevo-Chubut y trasladados vivos al laboratorio del CENPAT; cada ejemplar fue seccionado en cuerpo y pinzas para medir en cada parte las correspondientes curvas de penetración térmica (Fig. 4). El calentamiento se realizó mediante inmersión en agua a 70, 80, 90 y 100°C. Las curvas se registraron por medio de termocuplas situadas en la zona de mayor espesor de tejido. Estos datos experimentales se compararon con simulaciones numéricas del problema de transferencia de energía.

3.1.2 Modelado Matemático de la Transferencia de Energía: simulación computacional de las curvas de calentamiento

El modelado matemático del tratamiento térmico implica resolver ecuación diferencial (ec.1) en estado no estacionario. Suponiendo que la geometría del sistema (cangrejos) se puede considerar como un sólido de revolución la ecuación diferencial que gobierna la transferencia de energía expresada en coordenadas cilíndricas para un problema axial simétrico corresponde а las ecuaciones 2 а 5. La simulación computacional de la transferencia de energía se realizó utilizando elementos finitos con el Comsol programa Multiphysics. Se resolvió en estado no estacionario la ecuación diferencial a derivadas parciales de conducción de calor con condiciones de contorno convectivas. Se consideró en todos los casos (pinzas y cuerpo) la presencia de una capa calcárea externa al músculo. En el caso del cuerpo, la geometría considerada fue irregular, heterogénea y de revolución. En la Fig. 5 se muestra la malla utilizada en uno de los casos y la distribución de temperaturas. Se alimentaron las propiedades termofísicas del tejido muscular y de la capa calcárea (densidad,

calor específico y conductividad térmica).





Fig. 4 a) Cangrejo *Platyxanthus patagonicus* ,b) Pinza; c) Cangrejo *Ovalipes trimaculatus;* d)cuerpo del cangrejo separado de su exoesqueleto y eviscerado

Las propiedades utilizadas fueron para el tejido muscular: ρ =966 kg/m³, Cp=3.758 J/kg K y k=0.56W/m K. Para la capa calcárea: ρ =2.7x10³ kg/m³, Cp=82.34 J/mol K, k=3.89 W/m K. El coeficiente de transferencia de calor h= 800 W/m²K, fue previamente determinado en forma experimental (Dima, Baron, Zaritzky, 2012).





Como puede observarse en la Figura 6 el modelo propuesto de la simulación numérica coincidió satisfactoriamente con los datos experimentales tiempo-temperatura para todas las condiciones ensayadas (R>0.98).





3.1.3 Cinética de Desnaturalización de Proteínas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La cinética de desnaturalización de proteínas debido al tratamiento térmico se midió trabajando sobre pequeñas muestras de músculo para evitar gradientes de temperatura durante el calentamiento. Las muestras se sumergieron en agua (baño termostático) a 60, 70, 80, 90, 100°C con tiempos de inmersión entre 2 segundos y 15 minutos. Las muestras tratadas térmicamente en agua fueron luego analizadas en el DSC. La cinética de desnaturalización de proteínas se determinó utilizando Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en un Equipo TA Instruments, DSC Q100 con calentamiento entre 10° y 100°C a una velocidad de 10°C/min. Se pesaban mg entre 10 v 15de muestra previamente tratada térmicamente en una cápsula de aluminio la cual era posteriormente sellada; como referencia se utilizó una cápsula vacía. También se obtuvieron los termogramas del músculo no tratado térmicamente (muestras control).

En el método de Calorimetría Diferencial de barrido se obtiene un termograma caracterizado por un pico de absorción de calor correspondiente a un proceso endotérmico, que se asocia con la desnaturalización de la proteína inducida por la temperatura. A medida que el sistema absorbe calor, la energía es empleada por el sistema para vencer las fuerzas que mantienen a la proteína en su estado nativo (puentes de hidrógeno, interacciones de Van der Waals, etc.). En el proceso de desnaturalización proteica como deben romperse varios tipos de interacciones, el proceso se verifica en un intervalo temperaturas. El cambio medio total en la entalpía para el proceso total de desnaturalización puede considerarse como la suma de las variaciones de entalpía de los diferentes estados en los que se encuentra la proteína. Por lo tanto en un experimento de DSC, se miden los cambios en la capacidad calorífica de una proteína a medida que aumenta la temperatura y el área debajo de los picos corresponde a la entalpía de desnaturalización (ΔH) , siendo el área proporcional a la concentración de proteína no desnaturalizada. En la Figura 7 se muestran a modo de ejemplo los termogramas obtenidos por DSC para músculo de cangrejo calentado en agua a 70°C a distintos tiempos. Para el músculo fresco (control, sin tratamiento térmico) se puede observar dos picos endotérmicos cuyas áreas disminuyen en función del tiempo de tratamiento térmico ensavado. Dichos picos corresponden a las proteínas miofibrilares miosina y actina (Dima, Baron, Zaritzky, 2012). Las temperaturas máximas y las entalpías de desnaturalización resultaron:

 $\begin{array}{l} T_{max1} = 49,02 ^{\circ} C; \ \Delta H_1 = \ 0,167 \ J/g \ para \ miosina, \ y \ T_{max2} = 77.47 ^{\circ} C \ ; \\ \Delta H_2 = \ 0,420 \ J/g \ para \ actina. \ Valores \ similares \ fueron \ reportados \ para \ productos \ de \ la \ pesca \ (Paredi \ y \ col. \ 2003). \end{array}$



Fig. 7. Termogramas obtenidos en el DSC del músculo de cangrejo en muestra control sin tratamiento térmico y muestras calentadas en agua a 70°C durante tiempos de inmersión entre 1 y 15 minutos

Considerando que la proteína nativa (P) se desnaturaliza por tratamiento térmico siguiendo una cinética de primer orden a temperatura T= cte se propone: $-\frac{dP}{dt} = kP; \text{ con condición inicial } P=Po \quad a \qquad t=0$ (10)

donde P representa la concentración de proteína nativa (no desnaturalizada), k es la constante cinética de desnaturalización proteica a una dada temperatura y Po es la concentración inicial de proteína nativa. Integrando la ecuación resulta:

$$\ln \frac{Po}{P} = kt \tag{11}$$

Cuando el tejido muscular se somete a tratamiento térmico en el baño termostático la proteína se desnaturaliza. Al analizar luego esa muestra por el DSC el área bajo el termograma representa la energía puesta en juego para desnaturalizar la proteína que ha permanecido en su estado nativo después del tratamiento térmico. La relación Po/P en un ensayo de DSC está representada por la relación de entalpías Δ Ho/ Δ H. Los valores de Δ Ho corresponden al área inicial bajo la curva de una proteína dada y Δ H son las áreas bajo dicho pico obtenida con muestras calentadas previamente en agua. Representando $\ln(\Delta$ Ho/ Δ H) versus el tiempo se obtuvieron las constantes cinéticas a las distintas temperaturas de calentamiento que se muestran en la Tabla 2

Tabla 2. (Constantes	cinéticas	de desna	turaliz	ación (térmica	de
proteínas	miofibrilar	es obten	idas para	cada	tempe	eratura	de
ensayo.							

Temperatura(°C)	Actina k (1/min)	Miosina k(1/min)
60	0,07	0,11
70	0,26	0,37
80	1,16	1,68
90	7,84	11,38
100	22,65	21,33

En función de los datos obtenidos de los termogramas se

pudo relacionar la temperatura con la constante cinética de la reacción de desnaturalización de las proteínas, aplicando la ecuación de Arrhenius:

$$k = ko \exp(-Ea/RT)$$

siendo k=cte cinética del proceso de desnaturalización, pre-exponencial; ko=factor Ea=Energía de activación; R=constante universal de los gases; T= Temperatura absoluta (°K). Energía de Activación Se obtuvo la para la desnaturalización de cada sistema proteico regresionando linealmente los datos, de acuerdo con la ecuación:

$$\ln k = \ln ko - Ea / RT$$

(13)

(12)

En la Figura 8 se observan las rectas obtenidas para la determinación de las Energías de activación de la desnaturalización de actina y miosina con altos coeficientes de correlación. Los valores obtenidos de energías de activación fueron: 145.70 KJ/mol para la desnaturalización de miosina y de 156.42 KJ/mol para la actina.



Fig. 8. Regresiones lineales para la obtención de las Energías de activación de la desnaturalización proteica utilizando la ecuación de Arrhenius (•) miosina y (•) actina.

3.1.4 Acoplamiento del modelo de transferencia de energía con la cinética de desnaturalización proteica.

Cuando una pieza de regular tamaño como los ejemplares de cangrejos utilizados en el trabajo, se somete a tratamiento térmico, el calentamiento en un punto dado del sistema no es instantáneo y debe considerarse la historia térmica a la que estuvo sometido el mismo para poder determinar la proporción de proteína que se ha desnaturalizado, respecto a la inicial. La siguiente ecuación permite calcular el grado de desnaturalización proteica alcanzado en un punto del sistema, teniendo en cuenta la historia térmica, a través de la incorporación de la información de la variación de la temperatura en función del tiempo T(t):

$$-\frac{dP}{dt} = ko \exp(-Ea/RT(t))P$$
(14)

Esta función T(t) para un dado punto del sistema, se puede obtener experimentalmente mediante termocuplas durante el tratamiento térmico o por medio de la simulación numérica. Reordenando la ecuación (14) resulta:

$$-\int \frac{dP}{P} = ko \int exp(-Ea/RT(t))dt$$
(15)

$$-2.303 \log\left(\frac{Po}{P}\right) = ko \int exp(-Ea/RT(t))dt$$
(16)

La historia térmica en cada punto se incorporó en forma discretizada en la ecuación (16) resultando:

$$-2.303 \log\left(\frac{P}{Po}\right) = ko \sum_{i=1}^{n} exp(-Ea/RT(ti))\Delta t$$
 (17)

siendo T(ti) la temperatura media alcanzada por el punto para el tiempo ti, y Δt el intervalo de tiempo seleccionado para la discretización. Esta ecuación permitió obtener el grado de desnaturalización alcanzado por los sistemas proteicos en distintos puntos del tejido sometidos a tratamiento térmico.

Para determinar el grado de desnaturalización alcanzado por las proteínas miofibrilares se usaron las curvas de penetración térmica en la ecuación (17) y se expresó el porcentaje de desnaturalización de las proteínas como 1-(P/Po) *100. De esta manera se calcularon para las distintas temperaturas de calentamiento ensayadas, los porcentajes de desnaturalización proteica alcanzados por el cuerpo, y pinzas a diferentes tiempos de proceso. La Tabla 3 muestra a modo de ejemplo los porcentajes de actina desnaturalizada a lo largo del tratamiento térmico en el cuerpo de los crustáceos.

Temperatura de	Porcentaje de actina	Porcentaje de actina
Calentamiento (°C)	desnaturalizada a los 5	desnaturalizada a los
	minutos	8 minutos
70	4.96%	36.94%
80	15.93%	79.60%
90	41.02%	99.71%
100	76.96%	100%

Tabla 3. Porcentaje de actina desnaturalizada en el cuerpo para distintos tiempos de calentamiento a las temperaturas ensayadas

Los resultados han mostrado que la utilización de temperaturas del agua de cocción entre 85 y 100°C y tiempos entre 6 y 15 minutos para el cuerpo conducen a una desnaturalización total, tanto de actina como de miosina. Sin embargo cuando se utilizaron temperaturas de tratamiento térmico menores, por ejemplo 70°C, no se logra desnaturalizar completamente las proteínas miofibrilares

Estos resultados descriptos en Dima, Baron, Zaritzky (2012) permitieron optimizar el proceso térmico para lograr desprender el músculo adherido al exoesqueleto sin sobrepasar los tiempos requeridos resultando una herramienta útil a nivel industrial.

En síntesis: La simulación computacional de la transferencia térmica se realizó resolviendo en estado no estacionario la ecuación diferencial a derivadas parciales de conducción de calor con condiciones de contorno convectivas utilizando el método de elementos finitos con el programa Comsol Multiphysics. Se ha considerado en todos los casos la presencia de una capa calcárea externa al músculo.

Empleando Calorimetría Diferencial de Barrido DSC (TA

Instruments, DSC Q100) se determinaron las temperaturas de pico y las entalpías de desnaturalización de actina y miosina del músculo, las constantes cinéticas del proceso a las distintas temperaturas ensayadas así como las correspondientes energías de activación.

Acoplando la cinética de desnaturalización proteica, las energías de activación y las curvas de penetración térmica se pudo determinar el grado de desnaturalización alcanzado por las proteínas miofibrilares en el proceso de calentamiento de los crustáceos. A través de esto se establecieron las condiciones de calentamiento adecuadas a ser utilizadas por las plantas procesadoras para lograr desprender el músculo del exoesqueleto.

3.2 Modelado matemático del proceso industrial de congelación de crustáceos marinos

Las especies de cangrejos *Ovalipes trimaculatus* y *Platyxanthus patagonicus* son recursos importantes de valor pesquero, cuya comercialización en forma de productos precocidos congelados genera alimentos de alto valor agregado.

Se analiza a continuación la congelación de pulpa de cangrejo pasteurizada envasada en películas plásticas al vacío (pouches) y pinzas de cangrejo cocida que incluyen la lámina calcárea. Estos productos además de su geometría irregular presentan composición heterogénea (constituida por materiales en serie: músculo y capa calcárea). Los objetivos planteados fueron: determinar tiempos de congelación de pulpa y pinzas de cangrejo mediante la simulación numérica utilizando el método de elementos finitos y validar los modelos con experimentos de congelación en túnel a escala industrial.

Se empleó el método de los elementos finitos, ya sea mediante códigos computacionales propios (en el caso de "pouches") o utilizando el software comercial COMSOL (en el caso de las pinzas de cangrejo). Durante la congelación de pouches y pinzas, los productos se apoyan sobre placas metálicas ubicadas sobre cintas transportadoras para su circulación dentro del túnel, donde el aire frío es impulsado mediante sopladores a distintas velocidades para la congelación del alimento. Por lo tanto se tuvieron que evaluar de manera independiente los coeficientes de transferencia calórica en la interfase placa-producto y los coeficientes de la interfase aireproducto (Dima y col. 2014)

3.2.1 Modelado matemático de la congelación de carne de cangrejo en "pouches"

Simular numéricamente el proceso de transferencia de energía con cambio de fase, como es el caso de la congelación implica resolver un problema matemático fuertemente no lineal dado aue las propiedades termofísicas del alimento intervinientes en la ecuación diferencial (conductividad térmica, calor específico y densidad) son función de la temperatura. La variación de estas propiedades termofísicas con la temperatura es muy abrupta debido a la conversión de agua a hielo en alimento durante la congelación. Para solucionar los problemas numéricos que se presentan al utilizar el método de los elementos finitos con propiedades variables con la temperatura (problemas con cambio de fase) se puede usar una formulación entálpica y de Kirchhoff (Scheerlinck y col. 2001, Fikiin 1996) para simular la congelación de "pouches" (bolsas) de pulpa de cangrejo en túnel.

Esta formulación ha sido utilizada con éxito para la simulación de procesos de congelación en productos alimenticios de geometrías irregulares tridimensionales (Santos y col., 2010). La ecuación no estacionaria de conducción de calor donde las propiedades termofísicas dependen de la temperatura se expresa como:

$$\rho(\mathbf{T}) \operatorname{Cp}(\mathbf{T}) \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial t} = \nabla \bullet \left(\mathbf{k}(\mathbf{T}) \nabla \mathbf{T} \right)$$
(18)

Se puede realizar el siguiente cambio de variables:

$$H(T) = \int_{T^*}^{T} \rho(T) Cp(T) dT$$
(19)

$$E(T) = \int_{T^*}^{T} k(T) dT$$
 (20)

donde H se define como la entalpía volumétrica que es la integral del Cp volumétrico y E es la función de Kirchhoff que representa la integral de la conductividad. T* es una temperatura de referencia que corresponde al valor cero de entalpía y función de Kirchhoff. Las condiciones iniciales y de contorno son las siguientes:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_0 \qquad \mathbf{t} = 0 \ \mathbf{en} \ \Omega \tag{21}$$

$$\mathbf{k}\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \mathbf{x}}\mathbf{n}_{x} + \frac{\partial \Gamma}{\partial y}\mathbf{n}_{y} + \frac{\partial \Gamma}{\partial z}\mathbf{n}_{z}\right) = \mathbf{U}_{\text{placa-p}}\left(\mathbf{T} - \mathbf{T}_{\text{ext}}\right)\mathbf{a} \quad \mathbf{t} \ge 0 \quad \text{en } \delta\Omega_{\text{placa-p}} \tag{22}$$

$$k\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial x}n_{x} + \frac{\partial \Gamma}{\partial y}n_{y} + \frac{\partial \Gamma}{\partial z}n_{z}\right) = U_{p-aire} (T - T_{ext}) \quad t \ge 0 \quad en \quad \delta\Omega_{p-a}$$
(23)

donde $U_{placa^{-}p}$ y $U_{p^{-a}}$ corresponden a los coeficientes globales de transferencia en la interfase placa-producto y producto-aire respectivamente e incluyen la resistencia al flujo calórico debido al material plástico, que contiene a la carne. Combinando las ecs. (18), (19), y (20), con las condiciones iniciales y de contorno representadas por las ecs 21a 23 se obtiene la siguiente formulación fuerte (Santos y col., 2010 b):

$$\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = \nabla^2 \mathbf{E} \, \mathbf{en} \qquad \Omega \quad t \ge 0 \tag{24}$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 \qquad \qquad \mathbf{t} = \mathbf{0} \tag{25}$$

$$-(\nabla E) \cdot \mathbf{n} = U_{\text{placa}-p} \cdot (T - T_{\text{ext}}) \quad \text{en } \delta \Omega_{\text{placa}-p} \quad t \ge 0$$
(26)

$$-(\nabla \mathbf{E}) \cdot \mathbf{n} = \mathbf{U}_{\mathbf{p}-\mathbf{a}} \cdot (\mathbf{T} - \mathbf{T}_{\mathrm{ext}}) \qquad \text{en } \delta \Omega_{\mathbf{p}\cdot\mathbf{a}} \quad \mathbf{t} \ge \mathbf{0}$$
(27)

Aplicando el método de residuos ponderados (Zienkiewicz y Taylor 1994 a,b), e incorporando las condiciones de contorno en la formulación variacional y reorganizando luego de aplicar el método de Galerkin se obtiene:

$$CG \cdot \frac{dH}{dt} + FG \cdot T(H) + KG \cdot E(H) = m$$
(28)

donde: CG es la matriz global de capacitancia, KG es la matriz global de conductancia, FG es la matriz global convectiva y m es el vector térmico global. H, E, y T son los valores nodales de entalpía, de función Kirchhoff y Temperatura, respectivamente. Para la obtención de la solución numérica de la ec. 28 se desarrolló un código computacional propio que fue codificado en Matlab 6.4 y descripto en Santos y col. (2010 b). Dada las dimensiones de los pouches el sistema se podía asimilar a un proceso de transferencia de calor unidimensional, considerando sólo el espesor del dominio. Un esquema de los pouches se observa en la Fig. 9.



Figura 9. Dimensiones de los "pouches" con carne de cangrejo y esquema del sistema unidimensional modelado

Composición proximal de la carne de cangrejo: Se analizó la composición proximal de la carne de cangrejo cocida, se determinó el contenido de humedad, proteína, lípidos, glucógeno y cenizas del músculo del cuerpo y las pinzas de ambas especies. El contenido de humedad se determinó mediante el secado de la muestra en estufa a 100°C hasta alcanzar un peso seco constante (AOAC 1990).El contenido de proteína cruda se determinó por el método de Kjeldahl (AOAC 1990), utilizando un factor de conversión de 6,25 para convertir nitrógeno total a proteína bruta. Los lípidos se determinaron utilizando el método Soxhlet empleando éter etílico (AOAC El contenido de cenizas se obtuvo mediante la 1990). calcinación de las muestras en mufla a 550 ° C durante 8 horas (AOAC 1990). El contenido de carbohidratos se asumió como la diferencia entre el total y los demás componentes principales

calculados. La composición química de la carne a base de cangrejo obtenida experimentalmente fue $x_{agua}=0.77$, $x_{carbohidratos}=0.051$, $x_{lípidos}=0.005$, $x_{proteína}=0.16$, y $x_{cenizas}=0.014$, en base húmeda.

Propiedades termofísicas: El calor específico de la carne de cangrejo (Cp) en estado congelado y sin congelar, la temperatura de congelación inicial, la cantidad de agua no congelada y el calor latente de congelación, se midieron utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un Equipo TA modelo Q100 controlado por un módulo TA 5000 (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA). El cálculo del Cp se realizó según la norma ASTM E1269. La fracción de agua no congelada (xb) se estimó experimentalmente a partir del termograma de descongelación utilizando el DSC. El cociente entre el calor de fusión del material, el cual se obtuvo integrando el pico endotérmico del termograma, y el calor de fusión del agua pura, 333.2 J/g (Weast y Astle 1981) representa la fracción de agua congelada en el alimento. El xb se calculó como la diferencia entre el contenido de agua total del alimento y el contenido de agua congelada (Sá y col. 1994).

La conductividad térmica, la densidad y el calor específico aparente de la carne en función de la temperatura se calcularon utilizando los modelos de Choi y Okos (1986) teniendo en cuenta la composición de la carne a base de cangrejo. La dependencia de la conductividad térmica con la temperatura se estimó utilizando un modelo en paralelo (Choi y Okos 1986).

$$\mathbf{k}(\mathbf{T}) = \sum \mathbf{x}_{i}^{v} \cdot \mathbf{k}_{i}(\mathbf{T}) \tag{29}$$

siendo k la conductividad global y k_i es la conductividad térmica del componente i donde i corresponde a agua, carbohidratos, cenizas, lípidos, proteínas, y hielo si la temperatura se encuentra por debajo de la temperatura inicial de fusión. La fracción " x_i " corresponde a la fracción volumétrica de cada componente.

La densidad del producto se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\rho(T) = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{\rho_i}}$$
(30)

donde $\rho(T)$ es la densidad global y ρ_i es la densidad del componente i (agua, carbohidratos, cenizas, lípidos, proteínas, y hielo si la temperatura se encuentra por debajo de la temperatura inicial de fusión). La fracción "x_i" corresponde a la fracción másica de cada componente.

El calor específico aparente de la carne de cangrejo se estimó usando la siguiente ecuación (Miles y col. 1983):

$$Cp(T) = \sum x_i Cp_i - Lx_w \frac{T_f}{T^2}$$
(31)

donde L es el calor latente de fusión del agua, T_f es la temperatura de inicio de fusión del producto determinado experimentalmente mediante el método descripto en Fennema y col. (1973), Cp es el calor específico global y Cp_i es el calor específico del componente i (agua, carbohidratos, cenizas, lípidos, proteínas, y hielo si la temperatura se encuentra por debajo de la temperatura inicial de fusión).

La cantidad de hielo que se forma se estimó según Miles y col. (1983) como:

$$x_{h} = (x_{w} - xb)(1 - \frac{Tf}{T})$$
 (32)

donde x_h es la fracción másica de hielo, x_w es la fracción másica de agua en el alimento, y xb es la fracción másica de agua no congelada (agua ligada).

Para el caso de pouches de carne a base de cangrejo una vez obtenidas las propiedades térmicas, Cp, k, y ρ se procedió a integrarlas en función de la temperatura para obtener la función Entalpía vs. Temperatura y la función de Kirchhoff vs. Temperatura. La temperatura inicial de congelación medida a través el método de la tangente (Fennema y col., 1973) fue de -1.7 °C. La fracción agua ligada determinada mediante DSC en base húmeda xb=0.1484. Estos datos experimentales se tuvieron en cuenta para la obtención de las propiedades termofísicas vs. temperatura. La Figura 10 a, b, c muestra el calor específico aparente, densidad y conductividad térmica estimados. Posteriormente se realizó la integración con la temperatura del calor específico volumétrico (calor específico aparente por densidad) y conductividad térmica para la obtención de la Entalpía y función de Kirchhoff (Fig.11).

Validación experimental del modelo de congelación: Se realizaron mediciones de temperatura-tiempo durante la congelación a los efectos de validar experimentalmente el modelo numérico implementado en elementos finitos. Las muestras se congelaron en un túnel de congelación horizontal continuo de 6 metros de largo con un área transversal de 3.6 m² perteneciente a la empresa Refmar S.R.L. situado en la Planta "Madryn Mariscos" (Chubut). El equipo cuenta con seis ventiladores adaptados en la parte superior del túnel que trabajan a una frecuencia máxima de 50Hz y puede alcanzar una temperatura de -40°C. El tiempo máximo de residencia de los productos dentro del túnel era de 40 minutos, pudiéndose regular la velocidad para producir menores tiempos de residencia para la congelación. Otra característica del equipo es que el producto a congelar se coloca sobre una cinta metálica móvil, la cual se encuentra a la temperatura del equipo, por lo tanto la transferencia de energía durante la congelación se producía tanto por convección (aire) como por conducción en la parte inferior (placa metálica de apoyo).

La velocidad del aire a lo largo del equipo se registró por medio de un anemómetro STANDARD (Modelo ST82) digital portátil, siendo en promedio de 4.16 m/s para una frecuencia de trabajo de 40 Hz y 1.56 m/s. para una frecuencia de 30 Hz. Se registraron experimentalmente las historias térmicas en el túnel de congelación de las pinzas de cangrejo cocidas y pouches de carne de cangrejo envasada al vacío. Las curvas de congelación se registraron a 4.16m/s y 1.56 m/s de velocidad del aire, durante 35 min. y a una temperatura externa de -40°C. El registro de las historias térmicas tiempo-temperatura se realizó para pinzas de cangrejo cocidas mediante termocuplas calibradas tipo K, y adquisidor de datos (Omega, USA). Para la carne de cangrejo envasada al vacío, debido a que la inserción de una termocupla produciría una pérdida de vacío en el "pouch", se utilizó un data logger inalámbrico de temperatura, digital (iButton® Sensors, Maxim products USA) muy pequeño de rango de trabajo -55°C a 100°C, con mediciones cada 1 minuto que se colocó dentro del producto empaquetado en el centro geométrico del envase.



Figura 10: a) Calor específico aparente, b)Densidad y c) Conductividad Térmica en función de la Temperatura de la carne de cangrejo.



Figura 11: a) Entalpía Volumétrica y b) Función de Kirchhoff en función de la Temperatura
 Coeficientes de Transferencia de Calor: Los coeficientes de

transferencia calórica en interfase se determinaron experimentalmente utilizando piezas regulares (esfera y prisma) construidas en aluminio a las cuales se les insertaron termocuplas tipo K en el centro geométrico para registrar la temperatura en función del tiempo al ser introducidas en el túnel de congelación. Se realizaron experimentos bajo distintas condiciones operativas para determinar los valores de U. En el caso de pouches los coeficientes de transferencia calórica que mejor ajustaron con el modelo fueron $U_{p\cdot a}$ (producto-aire)= $10W/m^2K$, y $U_{placa-p}$ (placa-producto) = $80 W/m^2K$

Simulación Numérica y Experimentos de Congelación: En el caso de congelación de pouches en la Fig. 12 se muestra la comparación del modelo numérico desarrollado en Matlab con una de las experiencias donde las condiciones fueron Temperatura inicial Ti=7 °C, Temperatura del aire T_{ext} = -40 °C, coeficientes de transferencia $U_{p \cdot a}$ (producto-aire)=10W/m²K y $U_{placa \cdot p}$ (placa-producto)=80W/m²K. La posición de la termocupla era 0.85x10⁻²m (centro del pouch). Puede observarse la satisfactoria concordancia de los resultados.



Figura 12: • Temperatura experimental, — Temperatura predicha por el modelo utilizando formulación Entlálpica y de Kirchhoff para congelación de pouches.

3.2.2Modelado de la congelación de pinzas de cangrejo

En el caso de pinzas de cangrejo se tiene un sistema compuesto por dos dominios con propiedades termofísicas diferentes: carne de cangrejo y lámina calcárea. En el caso de la carne de cangrejo esta sufre un proceso de cambio de fase durante la congelación, en cambio la lámina calcárea presenta propiedades termofísicas constantes en todo el rango de estudio. Las ecuaciones que describen el sistema son las siguientes:

$$\rho_{c}(T) \operatorname{Cp}_{c}(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot \left(k_{c}(T) \nabla T \right) \quad \text{en } \Omega_{c}$$
(33)

$$\rho_{\rm LC} \ Cp_{\rm LC} \ \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot \left(k_{\rm LC} \nabla T \right) \qquad \text{en } \Omega_{\rm LC} \tag{34}$$

donde el subíndice "c" y "LC" corresponde a la carne de cangrejo y lámina calcárea, respectivamente. Las condiciones iniciales y de contorno son las siguientes:

$$T = T_0 \qquad t = 0 \qquad \text{en } \Omega_c \ y \ \Omega_{LC} \tag{35}$$

$$-k_{LC}\left(\frac{\partial T}{\partial x} \cdot n_{x} + \frac{\partial T}{\partial y} \cdot n_{y}\right) = h_{placa-p} (T - T_{ext}) \quad t \ge 0 \quad \text{en } \delta\Omega_{placa-p}$$
(36)

$$-k_{LC}\left(\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{n}_{\mathbf{x}} + \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{y}} \cdot \mathbf{n}_{\mathbf{y}}\right) = h_{p-a} \left(\mathbf{T} - \mathbf{T}_{ext}\right) \quad t \ge 0 \quad \text{en } \delta\Omega_{p-a}$$
(37)

Se han utilizado coeficientes de transferencia individuales, teniendo que resolver simultáneamente las ecuaciones de conducción de calor en los dominios del tejido muscular y la lámina calcárea. Los coeficientes de transferencia de energía resultaban diferentes de acuerdo al tipo de interfase a la que estaba expuesta la superficie de la lámina calcárea, es decir si estaba en contacto con la placa o con el aire refrigerante (Fig13).

En este tipo de problemas, la energía se transfiere a través de resistencias en serie; específicamente para pinzas de cangrejo, el sistema está representado mediante dos dominios con distintas propiedades termofísicas: la carne de cangrejo en contacto con una lámina calcárea. En la condición de contorno correspondiente a la interfase entre ambos materiales no existe unicidad en los valores de entalpía y función de Kirchhoff, lo cual hace imposible su resolución mediante esta metodología (Pham 2008). Por lo tanto en este caso de materiales heterogéneos se utilizó un método propuesto por el software COMSOL Multiphysics para simular la transferencia de energía con cambio de fase con materiales en serie. La metodología se basa en representar al calor específico aparente (que incluye el cambio de fase) mediante la suma de las funciones Heaviside y Gaussiana, lo cual genera una función más suave en todo el rango de temperaturas especialmente en la zona de cambio de fase, evitando inestabilidades numéricas para la resolución por elementos finitos, según lo recomendado por COMSOL Multiphysics vs. 3.4 Manual (Dima y col. 2014).

El calor específico de la carne de cangrejo se describió de la siguiente manera:

$$Cp_{c}(T) = Cp_{cc} + \frac{\Delta H_{m}}{Tm} \cdot f(H_{ea}) + D \cdot \Delta H_{m}$$
(38)

donde el Cp_{cc} corresponde al valor de calor específico de carne de cangrejo congelada, $f(H_{ea})$ es una función escalón Heaviside, codificada en el entorno del programa COMSOL-Matlab que presenta la ventaja de tener derivadas segundas continuas, lo cual permite al software resolver el problema a pesar de la abrupta variación del calor específico aparente, respetando los parámetros físicos, como es el rango de cambio de fase, temperatura de congelación, calor latente de fusión, etc; Tm la temperatura del pico de congelación (equivalente a la media µ en la curva gaussiana), ΔH_m es el calor latente de fusión, y D es la función Gaussiana definida como:

$$D(T) = \frac{e^{(\frac{-(T-T_m)^2}{dT^2})}}{\sqrt{\pi dT^2}}$$
(39)

donde dT es la mitad del rango de transición, 2dT corresponde a la diferencia de temperatura donde ocurre la liberación del 84% del calor latente de fusión (Neeper 2000).La geometría se consideró irregular bidimensional; debido a las dimensiones promedio de las pinzas se consideró que el aporte axial a la transferencia de calor (a través del eje z) era despreciable frente a la contribución transversal (ejes x, y). Por ende el problema se basó en estudiar un problema de congelación en 2D de contorno irregular tomando la sección media de la pinza. Se tomaron imágenes digitales de cada muestra a procesar para obtener el contorno y luego generar la estructura de la malla en nodos y elementos triangulares (Fig. 13).

Propiedades térmicas y coeficientes de transferencia utilizadas en la congelación de pinzas de cangrejos: Se utilizaron las propiedades térmicas (k, ρ , Cp) de ambos materiales: lámina cálcárea y carne de cangrejo. La conductividad térmica y densidad de la carne incorporada al simulador fue la mostrada en las Fig. 10 b, c. Sin embargo en el caso del calor específico aparente para lograr una funcionalidad más suave se utilizaron las ecuaciones 38 y 39 (función Heaviside y Gaussiana).



Figura 13: Imagen de la sección transversal de una pinza de cangrejo, y condiciones de contorno del modelo bidimensional Contorno irregular discretizado en elementos triangulares. Sección transversal con visualización de capa calcárea y tejido muscular.
Se incorporó a dichas ecuaciones la información obtenida experimentalmente a través del DSC del calor latente de fusión,

 ΔH_m =243350J/Kg, el calor específico aparente de la carne en estado completamente congelado, Cp_{cc}=1894.3J/Kg K, y un dT=0.5 °C. En este caso se utilizó una temperatura inicial de congelación de -1.7 °C. En la Fig. 14 se muestra la gráfica del Cp vs. Temperatura utilizada en el simulador comercial.



Figura 14: Calor específico aparente en función de la temperatura para el caso de pinzas

La conductividad térmica, densidad y calor específico de la lámina calcárea utilizadas en el simulador fueron k= 3.89W/m K, ρ = 2700Kg/m³, Cp= 806.62J/Kg K.

Los coeficientes de transferencia de calor obtenidos para las pinzas en los experimentos en el túnel comercial fueron h_{p} aire=20 W/m²K y $h_{placa p}$ = 500 W/m²K y fueron determinados utilizando prismas metálicos de geometría regular sometidos al enfriamiento en el túnel con las mismas condiciones operativas con las cuales fueron procesadas las pinzas de cangrejo. Estos valores fueron utilizados para simular la congelación de las pinzas. En la Fig. 15 se muestran las temperaturas experimentales y la simulación numérica para el caso de congelación de pinzas , bajo las siguientes condiciones Ti=8.8 °C, T_{ext}= -40 °C, $h_{p\text{-aire}}$ =20 W/m²K, $h_{placa p}$ =500 W/m²K y posición de la termocupla x=0.015m, y=0.01m considerando la fracción de superficie apoyada sobre la placa (Fig. 13). Como puede observarse existe una buena concordancia entre los valores experimentales y los predichos por el modelo, para pinzas de cangrejos. El desvío estándar promedio $RMSE = \sqrt{\frac{\sum (T_{exp} - T_{pred})^2}{N}}, \text{ fue de } 1.5^{\circ}C \text{ siendo } N = número \text{ de datos.}}$

10 0 0 0 0 -10 -10 -20 -40 0 5 10 15 20 25 30 35 tiempo (min)

Figura 15: • Temperatura experimental, — Temperatura predicha por el modelo utilizando el simulador COMSOL para congelación de pinzas.

En la Fig. 16 se muestra la distribución de temperaturas en la pinza de cangrejo después de 15 minutos de haber sido introducida en el túnel de congelación.

Una vez validados los modelos numéricos para pouches y pinzas se procedió a su utilización para simular condiciones operativas diferentes variando temperaturas externas de aire y el coeficiente de transferencia de calor entre el producto y el aire, simulando las distintas velocidades del fluido refrigerante (Dima y col. 2014). En el caso de pouches se calcularon los tiempos para que el punto x=0.85cm (Fig. 9) alcance una temperatura final de -15 °C, siendo la Temperatura inicial del producto de 7°C y considerando distintos valores de Temperatura externa del aire refrigerante (-20, -30 y -40°C) y coeficientes globales de transferencia correspondientes a la superficie producto– aire ($h_{p-aire}= 5$, 10, 15 W/m²K).



Figura 16: Distribución de temperaturas en la pinza a los 15 minutos de entrar al túnel de congelación.

A partir de los datos numéricos obtenidos de los tiempos de congelación se procedió a realizar una regresión polinomial mediante el método "step-wise foward" utilizando SYSTAT 12.0 con el objeto de obtener una ecuación algebraica que permita determinar los tiempos de congelación en pouches en función de Text y $h_{p\text{-}a}$ en los siguientes rangos operativos, $-40^{\circ}\text{C} \le \text{T}_{ext} \le .20^{\circ}\text{C}$, y $5 \le h_{p\text{-}aire} \le 15\text{W/m}^2\text{K}$ (R²= 0.99982). En el caso de pinzas se estimaron los tiempos para que el punto x=0.022m y=0.017m indicado en Fig.13 alcance una temperatura final de - 15 °C, siendo la Temperatura inicial del alimento de 8.8°C, para lo siguientes rangos $-40^{\circ}\text{C} \le \text{Text} \le .20^{\circ}\text{C}$, $5 \le h_{p\text{-}a} \le 20\text{W/m}^2\text{K}$.

Esas ecuaciones algebraicas descriptas en Dima y col. (2014) permitieron calcular tiempos de congelación variando la temperatura del aire refrigerante y los coeficientes de transferencia calórica, constituyendo herramientas útiles para su aplicación industrial

En síntesis: Se desarrolló un programa en elementos finitos utilizando el lenguaje Matlab, el cual permitió conocer la temperatura en función del tiempo para el proceso de congelación de "pouches" conteniendo carne a base de cangrejo. Se modeló además numéricamente el proceso de congelación de pinzas de cangrejo considerando las distintas propiedades termofísicas de los componentes del alimento: capa calcárea y tejido cárnico. Se determinaron los coeficientes de transferencia calórica en la interfase producto-placa y producto-aire. Se incorporaron en las simulaciones las propiedades termofísicas de los productos utilizando datos experimentales y ecuaciones predictivas que tienen en cuenta la fracción de hielo con la temperatura. Se analizó el efecto de la velocidad del aire en el túnel y temperatura externa refrigerante en los tiempos de proceso. Las predicciones numéricas concordaron satisfactoriamente con los resultados experimentales de congelación de muestras en túneles industriales de congelación. Esto ha permitido determinar los tiempos de congelación de los productos lo que conduce a la optimización del proceso siendo una herramienta útil para su aplicación a nivel industrial.

Bibliografía

- Adam, M., Celba, J., Havlicek, Z., Jeschke, J., Kubesova, A., Neumannova, J., Nesvadba, P., Pokorny, D., Sestak, J., & Sramek, P. "Meat, meat products and semiproducts thermophysical and rheological properties of foods". Prague: Food Research Institute and Institute of Agricultural and Food Information (1997).

- AOAC. *Official Methods of Analysis*, 15^{va} ed., vol. 2. Association of Official Analytical Chemists. Inc.: Arlington. (1990)

- ASTM Standard E1269–05. "Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry", *ASTM International*, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/E1269-05, <u>www.astm.org</u>. (2003)

- Baxter , S.R., Skonberg, D.I. "Thermal Gelation of Previously

Cooked Minced Meat from Jonah Crab (Cancer borealis)". Journal of Food Science 71 (8), C499–C503(2007)

- Codex Alimentarius. "Código internacional recomendado de prácticas para los cangrejos" (Codex: CAC / RCP 28).Vol 9 (1983).

- COMSOL MultiphysicsTM documentation, <u>www.comsol.com</u>

- Choi Y, Okos MR. "Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods". En Le Maguer M, Jelen P., editores. *Food Engineering and Process Applications*, Vol. 1. Elsevier Applied Science: New York (1986)

- Dima J. B., Barón P. J., Zaritzky N. E. "Mathematical modeling of the heat transfer process and protein denaturation during the thermal treatment of Patagonian marine crabs". *Journal of Food Engineering* 113, 623–634, (2012)

- Dima, J.B., Santos, M.V., Baron P.J., Califano A., Zaritzky, N.E. "Experimental study and numerical modeling of the freezing process of marine products". *Food and Bioproducts Processing* 92, 54-66, (2014)

- Dirección de Epidemiología. Diarrea aguda en Argentina. Precauciones especiales durante el período de verano. Epi-Noticias, número 527, año IV, 4, february 2005, Ministerio de Salud y Ambiente de la Nación, Argentina. Accessed Dec/19/2006.

- Edwards, E, Early, J. C. " Catching, Handling and Processing Crabs". FAO. Vol.26, (1998).

- Fennema O.R., Powrie W.D., Marth E.H. *Low temperatures preservation of foods and living matter.* Marcel Dekker Inc., New York (1973)

- Fikiin KA. "Generalized numerical modeling of unsteady heat transfer during cooling and freezing using an improved enthalpy method and quasi-one-dimensional formulation". *International Journal of Refrigeration*, 19 (2), 132 -140 (1996)

- Miles CA, van Beek G, Veerkamp CH. "Calculation of the Thermophysical Properties of Foods!. En Jowitt R et al., editores. *Physical Properties of Foods*. London: Appl. Sci. Publ. pp 269-312 (1983).

- Neeper, DA. "Thermal dynamics of wallboard with latent heat storage". *Solar Energy*, 68 (5), 393–403 (2000).

- Oteiza, J. M., Chinen, I., Miliwebsky, E., Rivas, M. "Isolation and characterization of shiga toxin-producing *Escherichia coli* from precooked sausages (morcillas)". *Food Microbiology* 23, 283–288 (2006)

- Oteiza, J. M., Gianuzzi, L., Califano, A. "Thermal inactivation of Escherichia coli O157:H7 and *Escherichia coli* isolated from morcilla as affected by composition of the product" *Food Research International*, 36, 703 (2003)

- Paredi, M.E., Tomas, M.C., Crupkin, M. "Thermal behavior of myofibrillar proteins from the adductor muscles of scallops. A differential scanning calorimetric study (DSC)". *Brazilian Journal Chemical Engineering* 20 (2)153-159 (2003).

- Pham QT. 2008. "Modelling of freezing processes". En Evans J, editor. *Frozen Food Science and Technology*. Blackwell Publishing: Oxford.

- Sá M, Figueiredo A M, Correa A, Sereno AM. "Apparent heat capacities, initial melting points and heats of melting of frozen fruits measured by differential scanning calorimetry". *Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 34 (2), 202-209 (1994)

- Santos M. V., Zaritzky N., Califano A. "Modeling heat transfer and inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 in precooked meat products in Argentina using the finite element method". *Meat Science* 79 (3), 595-602 (2008).

- Santos, M. V., Zaritzky, N., Califano A. "A control strategy to assure safety conditions in the thermal treatment of meat products using a numerical algorithms". *Food Control* 21 (2), 191-197 (2010 a).

- Santos MV, Vampa V, Califano A, Zaritzky N. "Numerical simulations of chilling and freezing processes applied to bakery products in irregularly 3D geometries". *Journal of Food Engineering*, 100, 32-42. (2010 b).

- Scheerlinck N, Verboven P, Fikiin KA, De Baerdemaeker J, Nicolaï BM. "Finite element computation of unsteady phase change heat transfer during freezing or thawing of food using a combined enthalpy and Kirchhoff transform method". *Transactions of the ASAE*, 44 (2) 429 – 438, (2001)

- Singh R.P., Heldman D.R. Introduction to Food Engineering,

Academic Press, USA, (2001)

Wyngaard J., Iorio MI, Bosch E.E. "Es viable el desarrollo de pesquerías de cangrejos en la Argentina?" Informe Técnico 101 – INIDEP, (2001)

- Zienkiewicz, O.C., Taylor, R.L. *El método de los elementos finitos, Volumen I.* McGraw-Hill, Barcelona. (1994 a)

- Zienkiewicz, O.C., Taylor, R.L. *El método de los elementos finitos, Volumen II.* McGraw-Hill, Barcelona. (1994 b).

PALABRAS DE CIERRE

DR. MAURICIO CHOCRÓN

Estimados Dr. Calvelo, Dra. Zaritsky, Dra. Gastón,

Quisiera agradecerles por haber accedido a asistir y realizar una presentación en la reunión de ECAMAT en la ANCBA. Sinceramente, ha sido un lujo contar con Uds. Les agradezco también por supuesto al Dr Mascheroni que los convocó y realizó las presentaciones.

GALERÍA DE IMÁGENES DEL EVENTO



