

Modelación matemática para investigar la efectividad de la tecnología de perforación láser en la velocidad de transferencia de materia para el proceso de Deshidratación Osmótica en manzana Granny Smith

Gonzalo Andrés Veloso Echeverría

Tesis para optar al grado de:

INGENIERO CIVIL QUÍMICO

Y

MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA QUÍMICA

Profesor Guía	:	Ricardo Simpson Rivera
Profesor Correferente	:	Aldonza Jaques Solis
Profesor Correferente	:	Helena Núñez Andrade
Profesor Correferente externo	:	Roberto Lemus Mondaca

Noviembre 2019

1. Resumen ejecutivo

La técnica de Deshidratación Osmótica (DO) es utilizada en la industria alimentaria como pretratamiento a procesos de secado de alimentos. El gran inconveniente de esta técnica son los largos tiempos de proceso requeridos, con el consecuente costo económico que esto conlleva. En este contexto, se propone el uso de láser de CO₂ para la generación artificial de poros en manzanas, creando nuevos espacios disponibles para la difusión de soluto (azúcar) y generando perfiles difusivos bidireccionales hacia el interior de ésta.

Para estimar la eficiencia en el uso de esta técnica, se plantean dos modelos matemáticos, basados en la ley de Fick, que describen el proceso de difusión desde un medio concentrado hacia un medio de concentración inicial homogénea, que cumple la condición de placa infinita. El primero considera independencia de la coordenada temporal y espacial, convergiendo en una exponencial, mientras que el segundo se basa en la función error complementaria (erfc). El efecto de la perforación es modelado de manera independiente, teniendo como solución global el acople del aporte desde la solución y desde las perforaciones.

Los modelos matemáticos se contrastan con datos experimentales para su validación. Con este fin se midió la variación de concentración de sólidos totales en el tiempo para láminas circulares de manzana Granny Smith de $38,31 \pm 0,12$ [mm] de diámetro y $5,29 \pm 0,07$ [mm] de espesor, en una solución azucarada de 45°Brix a 40[°C] constante en el tiempo. Los tiempos de muestreo se seleccionan mediante un diseño D-optimal, mientras que los experimentos a realizar se determinan según la metodología Taguchi, considerando dos variables de observación: el tamaño de poro y la distribución de la perforación.

Al comparar los modelos teóricos con el resultado experimental se obtienen para el modelo exponencial acoplado valores de R^2 en un rango de 0,83 a 0,94, mientras que el modelo erfc acoplado presenta valores de R^2 por sobre 0,92 en todos los casos, por lo que se selecciona este último para su uso en el análisis de variables de incidencia.

Este modelo indica como variables de mayor relevancia la cantidad de perforaciones y el diámetro de perforación, con los que se puede alcanzar una reducción de 54,7% al considerar 100 poros de 0,6[mm] de diámetro, y 57,4% de reducción al considerar 64 poros de 1[mm] de diámetro, en el tiempo requerido para alcanzar una concentración normalizada de 0,6. Por otro lado, cambios en la distribución de la perforación no generan diferencias entre sí, por lo que no se considera un parámetro relevante en la aplicación de la técnica.

La efectividad de la técnica se comprueba al ajustar los modelos exponencial y erfc sin el acople de la perforación a los datos experimentales, y comparar la velocidad de transferencia de masa mediante el parámetro de ajuste D_{eff} , obteniendo un valor tres veces mayor al valor obtenido para el caso control con el caso de 64 perforaciones de diámetro 600[μm] en una distribución cuadrada, y el modelo erfc.

Se ajusta un modelo fraccional (anómalo) de dos parámetros a los datos experimentales, con el cual no existe una mejora en la calidad del ajuste, dado que se obtienen valores de R^2 similares a los obtenidos con el ajuste del modelo erfc.

Índice

1.	Resumen ejecutivo	2
2.	Introducción	7
3.	Hipótesis y Objetivos.....	8
4.	Estado del arte	9
4.1	La Manzana	9
4.1.1	Mercado de la manzana	10
4.2	Procesos de secado de alimentos	11
4.2.1	Fenomenología.....	11
4.2.2	Coeficiente de difusión.....	12
4.2.3	Secado de alimentos.	13
4.3	Deshidratación osmótica.....	15
4.3.1	Parámetros de proceso.	17
4.3.2	Ventajas y desventajas.	17
4.3.3	Mecanismo de capilaridad.	18
4.3.4	Difusión anómala.....	18
4.3.5	Efectos del tratamiento de deshidratación osmótica en materiales biológicos... 18	
4.3.6	Avances recientes en técnicas de tratamiento por osmosis en materiales biológicos	19
4.4	Tecnología láser.....	21
4.4.1	Característica y funcionamiento.	21
4.4.2	Láser de CO ₂	22
4.4.3	Tecnología láser en la industria de alimentos.....	22
5.	Metodología y método.....	25
5.1	Modelación matemática	25
5.1.1	Caso general	25
5.1.2	Modelo exponencial.....	26
5.1.3	Modelo anómalo	26
5.1.4	Modelo error complementario	27
5.1.5	Modelo con perforación (acoplado)	28
5.2	Materia prima y reactivos.	30
5.3	Equipos utilizados.....	30
5.3.1	Perforación Láser.....	30

5.3.2	Deshidratación osmótica.....	31
5.3.3	Monitor de temperatura.....	32
5.4	Medición de propiedades	32
5.4.1	Dimensiones muestras de manzana.	32
5.4.2	Dimensiones de la perforación.	32
5.4.3	Humedad.....	33
5.4.4	Contenido de sólidos solubles.....	33
5.5	Procedimiento experimental.....	34
5.6	Metodología de muestreo.....	35
5.7	Diseño experimental	36
5.8	Determinación coeficiente de difusión efectivo	38
5.9	Determinación reducción tiempo de proceso	38
5.10	Análisis estadístico	38
5.10.1	Variabilidad en el parámetro D	39
5.11	Simulación computacional ANSYS.....	39
5.11.1	Geometría	39
5.11.2	Mallado.....	40
5.11.3	Setup	40
5.11.4	Postprocesamiento.	41
5.12	Implementación de funciones en MatLab	41
6.	Resultados	43
6.1	Simulación computacional en ANSYS.....	43
6.2	Modelación teórica	45
6.3	Resultado experimental.	47
6.4	Ajuste de Modelos Simplificados.	51
6.5	Ajuste de Modelo Anómalo.....	53
6.6	Humedad	55
6.7	Efectividad potencial de la técnica.....	55
7.	Discusión	58
8.	Conclusiones.....	60
9.	Referencias.....	61
10.	Anexos	66
	Anexo A: Desarrollo matemático de soluciones	66

Anexo B: Datos experimentales	73
Anexo C: Códigos desarrollados en MatLab.....	75
Anexo D: Funciones utilizadas en MatLab.....	80

Índice de Figuras

Figura 1 Variedades de manzana.	9
Figura 2 Mecanismos de transferencia en secado convensional.	13
Figura 3 (a) humedad vs tiempo en secado convencional (b) Velocidad de secado respecto del contenido de humedad.	14
Figura 4 Deshidratación Osmótica.	16
Figura 5 Funcionamiento laser de CO2 referencial.	22
Figura 6 Representación de eje de coordenadas en tozo de manzana.....	25
Figura 7 Perfiles de concentración.	27
Figura 8 Representación ejes de coordenada.	28
Figura 9 Influencia del parámetro Beta en el perfil de concentración.	29
Figura 10 Laser de CO2.....	30
Figura 11 Interfaz computacional WinMarkpro.	31
Figura 12 Celda Deshidratación Osmótica.	31
Figura 13 Baño termorregulado.	31
Figura 14 Registrador de temperatura.....	32
Figura 15 Perforación vista microscopio.	33
Figura 16 Desecador.....	33
Figura 17 Estufa de secado.	33
Figura 18 Acondicionamiento de muestra.	34
Figura 19 Función acumulada del Jacobiano	36
Figura 20 (a) Arreglo cuadrado. (b) Arreglo panal.	37
Figura 21 lamina de manzana ANSYS.	39
Figura 22 Arreglos (a) cuadrado (b) circular (c) asterisco	40
Figura 23 Detalle del mallado.....	40
Figura 24 representación 3D modelación computacional Matlab.....	42
Figura 25 perfiles de concentración 1 y 8 [h]	44
Figura 26 perfil de concentración 1 y 8 [h] para distinto tamaño de poro.	45
Figura 27 Ajuste de modelo exponencial a datos de LB.....	46
Figura 28 Ajuste de modelo erfc a datos de LB.....	46
Figura 29 Residuos LB modelo exponencial	46
Figura 30 Residuos LB modelo erfc.	46
Figura 31 Comparación entre modelos teóricos.....	47
Figura 32 Comparación de puntos experimentales.	48
Figura 33 Modelo matemático exponencial acoplado en contraste de datos experimentales.....	48
Figura 34 Residuos modelo exponencial acoplado caso C1.....	49
Figura 35 Residuos modelo exponencial acoplado caso P1.....	49
Figura 36 Residuos modelo exponencial acoplado caso C2.....	49
Figura 37 Contraste modelo erfc acoplado respecto datos experimentales.	50

Figura 38 Residuos modelo erfc acoplado caso C1.	50
Figura 39 Residuos modelo erfc acoplado caso P1.	51
Figura 40 Residuos modelo erfc acoplado caso C2.	51
Figura 41 Ajuste de modelo exponencial a los datos experimentales.	52
Figura 42 Ajuste de modelo erfc a los datos experimentales.	53
Figura 43 Ajuste modelo anómalo a datos experimentales.	54
Figura 44 Residuos modelo anómalo C1.	55
Figura 45 Residuos modelo anómalo P1.	55
Figura 46 Residuos modelo anómalo C2.	55
Figura 47 Efecto del número de perforación en el tiempo de procesamiento tamaño de poro:600 [um].	56
Figura 48 Tiempo requerido para alcanzar una concentración determinada con diferentes tamaños de poro.	57
Figura 49 Reducción % de tiempo requerido para alcanzar una concentración determinada.	57

Índice de tablas

Tabla 1 Porcentaje de variedades de manzana fresca en Chile.	10
Tabla 2 Ventajas y desventajas del proceso de DO.	17
Tabla 3 reactivos utilizados.	30
Tabla 4 comparación diseño factorial vs diseño Taguchi.	37
Tabla 5 Configuración laser y características de perforación.	37
Tabla 6 Caracterización datos en triplicados.	38
Tabla 7 Aumento de concentración [%] para los distintos casos de Simulación computacional ANSYS.	43
Tabla 8 Parámetros de control.	45
Tabla 9 Coeficiente de difusión efectivo, modelo exponencial.	52
Tabla 10 Coeficiente de difusión efectivo modelo erfc.	53
Tabla 11 Coeficiente de difusión anómalo y grado de anomalía alfa.	54
Tabla 12 Humedad en el tiempo tiempos para los distintos casos de estudio.	55
Tabla 13 Datos de Concentración vs tiempo experimental para la línea base.	73
Tabla 14 Datos de concentración vs tiempo experimentales para caso C1.	74
Tabla 15 Datos de concentración vs tiempo experimentales para caso P1.	74
Tabla 16 Datos de concentración vs tiempo experimentales para caso C2.	74

2. Introducción

La industria de alimentos tiene como objetivo entregar productos inocuos y nutritivos a la población. Para esto debe utilizar variadas herramientas en conjunto para lograr obtener productos duraderos en el tiempo y que no pierdan sus propiedades nutricionales iniciales, lo cual representa un gran desafío.

Dentro de las alternativas más utilizadas se encuentra la deshidratación, la cual preserva la calidad de los alimentos mediante la reducción de la actividad de agua, evitando la contaminación microbiológica y con esto, aumentando su período de almacenamiento útil. Existen variados métodos de deshidratación, los cuales se utilizan por separado o como combinación de estos, tales como secado solar, aire caliente, microondas, liofilización, atomización, deshidratación osmótica, entre otros, los cuales se encuentran gobernados por la velocidad de transferencia de masa y energía propia de los alimentos a deshidratar.

En este estudio se analizará la técnica de DO, la cual es utilizada generalmente en la industria como pretratamiento para otros procesos de secado, ya que se ha demostrado que la DO en sí no es suficiente para lograr la estabilidad microbiológica (Willy, 2018), pero sirve para mejorar las propiedades nutricionales, sensoriales y funcionales de los alimentos sin modificar su integridad.

Este proceso reduce la cantidad de agua en el producto sin utilizar altas temperaturas, lo que mantiene sus propiedades, pero cuenta con el inconveniente de requerir largos períodos de procesamiento, lo que disminuye su rentabilidad como método de conservación en la industria. Para combatir este efecto han surgido variadas tecnologías aledañas a este proceso, que buscan disminuir el tiempo requerido mediante la aplicación de campos eléctricos, presiones de vacío intermitentes y corrientes eléctricas, entre otros, donde se ha comprobado que los tratamientos previos que generan un mayor daño a la estructura celular producen un aumento en la velocidad de difusión durante los procesos de secado, ya que el movimiento del agua a través de la membrana celular y la pared celular se facilita. (Ramirez et.al., 2011)

Con la intención de conservar la integridad del alimento, se propone una nueva alternativa para reducir el tiempo de proceso mediante la creación artificial de poros en el alimento. Estos poros crean nuevas vías de contacto entre la solución y la manzana, lo que genera un frente difusivo bidireccional en su interior y aumenta el área en contacto directo con la solución en el interior de las láminas de manzana, por lo que las distancias asociadas al proceso difusivo disminuyen.

Estos poros son creados a partir de perforaciones láser, dado que esta tecnología ha demostrado gran capacidad de generar cambios precisos en diferentes materiales, conservando las características de inocuidad requeridas para el trabajo con alimentos. El CO₂ es utilizado preferentemente como gas de emisión para tratar matrices biológicas, dado que el espectro de longitud de onda que genera es absorbido principalmente por la molécula de agua, la cual abunda en este tipo de tejidos, por lo que no genera un impacto mayor el tejido circundante a la perforación.

Esta tecnología ya fue probada en la liofilización de arándanos, teniendo resultados positivos en cuanto a su aplicación para el rendimiento final, la calidad del producto y la eficiencia del proceso (Fujimaru et. al., 2012)

En esta oportunidad se utilizará la técnica de perforación láser en la Deshidratación Osmótica de manzanas del tipo Granny Smith, buscando establecer las variables de mayor relevancia en su aplicación mediante la modelación matemática del fenómeno.

3. Hipótesis y Objetivos

Hipótesis

Mediante la aplicación de la tecnología de perforación láser, el tiempo empleado en los procesos de deshidratación osmótica se reducirá respecto del proceso control, lo cual puede ser representado a través de un modelo fenomenológico

Objetivo general

Modelación matemática para investigar la efectividad potencial de la generación controlada de microperforación mediante la tecnología láser de CO₂ en procesos de deshidratación osmótica de manzana Granny Smith.

Objetivos específicos

- Investigar la efectividad potencial de la aplicación de la técnica de perforación láser en el proceso de deshidratación osmótica de manzana.
- Encontrar un modelo matemático que represente adecuadamente los datos experimentales y permita cuantificar el efecto de la perforación.
- Determinar los parámetros de mayor importancia en la perforación láser, para la optimización en el uso de la técnica.
- Validar experimentalmente el planteamiento teórico realizado.

4. Estado del arte

4.1 La Manzana

La manzana corresponde al fruto del manzano, comestible, de forma redondeada y algo hundida por los extremos, piel fina, de color verde, amarillo o rojo, carne blanca y jugosa, de sabor dulce o ácido, y semillas en forma de pepitas encerradas en una cápsula de cinco divisiones. Se compone principalmente de agua (85%), hidratos de carbono en forma de fructosa y fibra. Dentro de sus características nutricionales se destaca su aporte de Vitamina C y E, flavonoides y taninos, que le brindan propiedades antioxidantes, astringentes y antiinflamatorias.

Las manzanas, al tener un origen vegetal, se encuentran conformadas por células vegetales, las cuales se diferencian de las células animales por contar con grandes reservas de agua en su interior, conocidas como vacuolas, y por poseer una envoltura rígida exterior, llamada pared celular.

La vacuola ocupa más del 90 % del volumen de casi todas las células vegetales adultas. Contiene agua y una variedad de sustancias orgánicas e inorgánicas (iones, azúcares, proteínas, ácidos orgánicos, taninos, flavonoides y otras sustancias), muchas de las cuales están presentes en estado disuelto, y que la célula utiliza como sustancias de reserva o digestión, entre otras. La vacuola se encuentra rodeada por una membrana denominada tonoplasto que tiene permeabilidad diferencial y controla el transporte de solutos hacia fuera y dentro de la vacuola, lo que permite regular el potencial hídrico a través de los fenómenos osmóticos y especialmente el mantenimiento de la turgencia de la célula.

La pared celular permite brindar soporte mecánico a los tejidos vegetales y restringe la distensión del protoplasto por la vacuola osmóticamente activa, estabilizando el tamaño y la forma de la célula en la madurez. Participa en los fenómenos de absorción, transpiración, traslado y secreción. Es una estructura altamente organizada y compleja que contiene aproximadamente 65 % de agua y 35 % de diversos polisacáridos, proteínas y sustancias aromáticas. Los distintos tipos de arreglos de polisacáridos de las paredes celulares determinan la textura de un tejido. (Vicente, 2015)

Hasta el momento, se conocen más de 7.500 variedades de manzanas. Cada una de ellas con características organolépticas particulares. Dentro de las más conocidas se encuentran las variedades Fuji, Gala, Golden, Red Delicious, Pink Lady y Granny Smith, cuyas características principales se aprecian en la Figura 1.



Figura 1 Variedades de manzana.
Fuente: (Creative Signatures, 2019)

4.1.1 Mercado de la manzana

Producción mundial

La producción mundial de manzana ha ido al alza en las últimas temporadas, pasando desde 71,5[Mton] en 2012-2013 hasta poco más de 77,0[Mton] en 2016-2017. Dentro de los máximos productores a nivel mundial encontramos a China el cual lidera el mercado con 43[Mton] seguido de la Unión Europea con una producción cercana a 12,2[Mton]. Chile, en tanto, es el principal productor de manzanas del hemisferio sur con un 29% de la producción, seguido por Brasil con un 22% y Sudáfrica con un 19%. A nivel mundial el peso de la producción chilena llega al 2,83%.

Exportación

China es el mayor exportador de manzanas a nivel mundial, abarcando un 21% del mercado internacional, a pesar de que la cantidad de fruta exportada es solo una pequeña fracción de su producción. Según expertos, la clave en el dominio del mercado chino, se encuentra en el alza sostenida de la calidad en la producción, dada la implementación de huertos de altísima tecnología en el país (Toranzo, 2016).

Estados Unidos secunda el mercado internacional, señalando que la clave de su éxito se encuentra en la popularización de sus principales variedades, mientras que Italia se encuentra en un tercer lugar, favorecido por los acuerdos comerciales establecidos por la Unión Europea, donde la mayor parte del comercio se realiza entre socios.

Chile es el cuarto exportador de manzanas en el mundo, con un 12% del total y el principal del hemisferio sur con el 44%. Junto con la Unión Europea, China y Estados Unidos conforma el 70% de la exportación mundial. (CAFI, 2019)

Importación

Rusia es el principal importador de manzanas a nivel mundial, dado que las condiciones climáticas del país no son favorables para la mayoría de los cultivos de frutas, y la infraestructura para la producción frutícola no está muy desarrollada (Ceballos, 2008). Alemania se encuentra en segundo lugar, dado el gusto preferencial que existe entre la población hacia la manzana, y la tradición que representa en su gastronomía (Interempresas.net, 2015).

Mercado nacional

Chile ha tenido un alza sostenida en la exportación de manzanas frescas, pasando de poco más de 550[MMUSD] en el 2015 a sobrepasar los 700[MMUSD] en el 2018. La cantidad exportada en 2018 llegaron a 778.962[ton], destacándose la variedad Royal Gala con más de la mitad de las ventas del país. (Redagráfica Chile, 2017)

Tabla 1 Porcentaje de variedades de manzana fresca en Chile.

Variedad de manzana	2015	2016	2017
<i>Royal Gala</i>	47,6%	48,3%	51,0%
<i>Pink Lady</i>	11,9%	10,7%	16,8%
<i>Fuji</i>	8,6%	9,9%	11,5%
<i>Granny Smith</i>	12,4%	11,0%	8,5%
<i>Rojas</i>	14,8%	16,2%	8,1%
<i>Otras</i>	4,8%	4,0%	4,0%

Los mercados de destino principales para la manzana chilena en 2018 fueron América Latina con 39% y Asia con 26%. En términos de países, los principales destinos de las manzanas chilenas son Colombia con 84.491[ton], Estados Unidos con 63.651[ton] y Taiwán con 50.320[ton] (ELAGRO, 2018).

El precio de venta del producto es uno de los factores de mayor importancia para mantener una tasa de participación importante en el mercado internacional. El predominio de las ventas en Latinoamérica se ve favorecido por acuerdos de libre comercio establecidos por el país, permitiendo la entrada del producto con aranceles preferenciales (0% en la mayoría de los casos). Por otro lado, la cercanía entre exportador/importador permite disminuir costos de traslado y almacenaje, los cuales suelen ser montos importantes en la cadena de valor de la manzana.

En cuanto a las manzanas secas, Chile predomina el mercado internacional con un 24,5% de las exportaciones mundiales, seguido de Estados Unidos con un 11,4% e Italia con un 9,4%. Este producto generó una entrada de 32[MMUSD] en el 2018 al exportarse más de 5.000[ton]. Cabe destacar que el precio de venta de la tonelada de manzanas secas es más de 6 veces el precio de las manzanas frescas. Las principales empresas productoras en Chile corresponden a Surfrut Ltda. en Santiago, Inverfoods en Santiago, deshidratadora ADA Ltda. en La Serena y Agrocepia S.A. en Talca (TRADEMAP, 2018).

4.2 Procesos de secado de alimentos

4.2.1 Fenomenología

Los fenómenos de transporte tienen lugar en aquellos procesos en los que se establece el movimiento de una propiedad (masa, momentum o energía) en una o varias direcciones bajo la acción de una fuerza impulsora. La transferencia de masa, por su parte, es el movimiento a escala molecular de una sustancia dentro de otra u otras, la cual se puede dar por un fenómeno convectivo, molecular, o la combinación de ambos, según la dinámica del sistema en que se lleva a cabo.

La transferencia de masa convectiva es la que ocurre debido al movimiento global del fluido. Puede ocurrir que el movimiento se efectúe en régimen laminar o turbulento. El flujo turbulento resulta del movimiento de grandes grupos de moléculas y es influenciado por las características dinámicas del flujo. Tales como densidad, viscosidad, etc.

Por otro lado, la transferencia de masa molecular ocurre por medio del movimiento molecular fortuito en los fluidos (movimiento individual de las moléculas), debido a una diferencia de concentraciones. La difusión molecular puede ocurrir en sistemas de fluidos estancados o en fluidos que se están moviendo.

La transferencia molecular de masa se describe mediante la primera ley de Fick, la cual postula que el flujo va desde una región de alta concentración a las regiones de baja concentración.

$$J_a = D * \frac{dc}{dx} \quad \text{Primera ley de Fick unidireccional.} \quad (4.1)$$

En esta ecuación la velocidad de transferencia de masa (Flux) depende de una fuerza impulsora (diferencia de concentración) sobre una resistencia, que indica la dificultad de las moléculas para transferirse en el medio. Esta resistencia se expresa como una constante de proporcionalidad entre

la velocidad de transferencia y la diferencia de concentraciones, denominada "Difusividad de masa". Un valor elevado de este parámetro significa que las moléculas se difunden fácilmente en el medio.

4.2.2 Coeficiente de difusión

El coeficiente de difusión es específico para cada interacción soluto-solvente. Depende principalmente de la naturaleza de ambos compuestos, de la presión en el sistema y de la Temperatura. Los órdenes de magnitud del coeficiente de difusión son muy distintos en gases, líquidos y sólidos. En unidades del sistema internacional ($[m^2/s]$) el coeficiente de difusión toma valores del orden de 10^{-5} en gases, 10^{-9} en líquidos y $<10^{-15}$ en sólidos (hasta 10^{-34} para Al en Cu) (Universidad de Valencia, 2010).

En los líquidos el coeficiente de difusión depende de la composición (debido a las interacciones intermoleculares) y de la temperatura, mientras que es prácticamente independiente de la presión. Los modelos para estimar coeficientes de difusión en líquidos no son tan exactos como para gases, dada la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración, en muchos casos sólo puede estimarse para concentraciones muy bajas (dilución infinita), donde se asume que cada molécula de soluto A está rodeada prácticamente de solvente B puro, ya que cuando la concentración de soluto aumenta, las interacciones moleculares soluto-soluto van adquiriendo mayor importancia.

El modelo más utilizado corresponde al de Stokes-Einstein, el cual considera un soluto esférico, de alto peso molecular, moviéndose en un solvente viscoso.

$$D_{AB}^0 = \frac{\kappa T}{6\pi\mu_B r_A} \quad (4.2)$$

Donde D_{AB}^0 es el coeficiente de difusión a dilución infinita (m^2/s), κ es la constante de Boltzmann (J/K), T es la temperatura absoluta (K), μ_B es la viscosidad del solvente (Pa·s) y r_A es el radio hipotético del soluto (m), considerando que éste es esférico.

Esta ecuación se encuentra restringida a soluciones de concentración en peso menor a un 10%, para soluciones más concentradas con moléculas de soluto pequeñas se utiliza la relación empírica de Wilke-Chang.

$$D_{AB}^0 = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\phi_B M_B)^{1/2} T}{\mu_B v_A^{0,6}} \quad (4.3)$$

Donde D_{AB}^0 se encuentra en (cm^2/s), ϕ_B es un parámetro de asociación del solvente (2,6 para gua), T es la temperatura absoluta (K), μ_B es la viscosidad del solvente (cP) y v_A es el volumen molecular del soluto (cm^3/mol).

Para la estimación de la difusión de macromoléculas biológicas, como proteínas, se utiliza la relación de Geankoplis, dado que existen diferencias de hasta tres órdenes de magnitud con otras aproximaciones.

$$D_{AB}^0 = \frac{9,4 \cdot 10^{-15} T}{\mu_B (M_A)^{1/3}} \quad (4.4)$$

Donde D_{AB}^0 se encuentra en (cm^2/s), T en (K), μ_B en (cP) y M_A en (g/mol).

4.2.3 Secado de alimentos.

Se describe como un proceso de eliminación de sustancias volátiles (humedad), es utilizado como método de conservación de alimentos desde la antigüedad (Desrosier, 1975), dado que al disminuir el contenido de agua por debajo del 10 %, se considera que el alimento se encuentra estable microbiológicamente. Además, se disminuye la acción enzimática que genera cambios de aspecto en los alimentos, como color sabor y textura (Cocina Solar, 2018), obteniendo un alimento duradero en el tiempo que conserva un gran porcentaje de las propiedades del alimento fresco.

El fenómeno de secado convencional se presenta mediante un transporte conjunto de calor y masa en el alimento. El calor es suministrado por aire caliente, el cual es transportado desde la superficie del alimento, por los distintos mecanismos de transporte de calor convencionales, a la estructura interna del sólido hasta llegar a la zona de evaporación (Figura 2). Al llegar el flujo de calor a la interfase de secado, se genera la evaporación del agua, la cual abandona el sólido en forma de vapor al transportarse a la superficie de éste. La fuerza motriz para el proceso de secado es: la diferencia de temperaturas entre el aire y el sólido, en el caso de la transferencia de calor, y la diferencia de humedades o de presiones para la transferencia de masa (Stanley et. al, 1999)

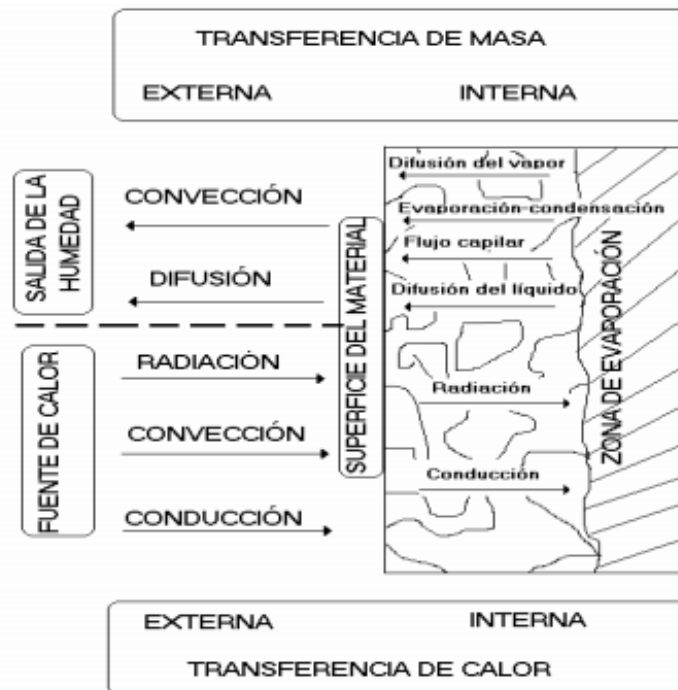


Figura 2 Mecanismos de transferencia en secado convencional.

Fuente: (Baez, 2002)

Al inicio del proceso de secado, existe un contacto directo entre el aire caliente y la humedad contenida en el material, lo que hace que predomine la transferencia de calor como mecanismo de secado, mediante la evaporación directa del agua superficial del alimento. A medida que el proceso de secado avanza, la humedad se encuentra contenida en cavidades internas, por lo que la velocidad de secado es controlada por la capacidad del transporte del agua del centro hacia la frontera, donde la transferencia de masa se vuelve el fenómeno limitante a la reducción del contenido de agua.

El agua que se encuentra disponible de manera superficial se conoce como humedad libre, es la primera en ser eliminada en los procesos de secado convencional, y corresponde a la parte de proceso que es llevada a velocidad constante (tramo BC en Figura 3). Por otro lado, el agua retenida en el interior del alimento se conoce como humedad ligada y presenta una velocidad de secado decreciente en el tiempo, ya que, a medida que transcurre el proceso, aumenta la dificultad de acceso y transporte a la superficie por parte de esta humedad (tramo CE en Figura 3). El punto en que cambia la curvatura de la curva de secado se conoce como humedad de equilibrio.

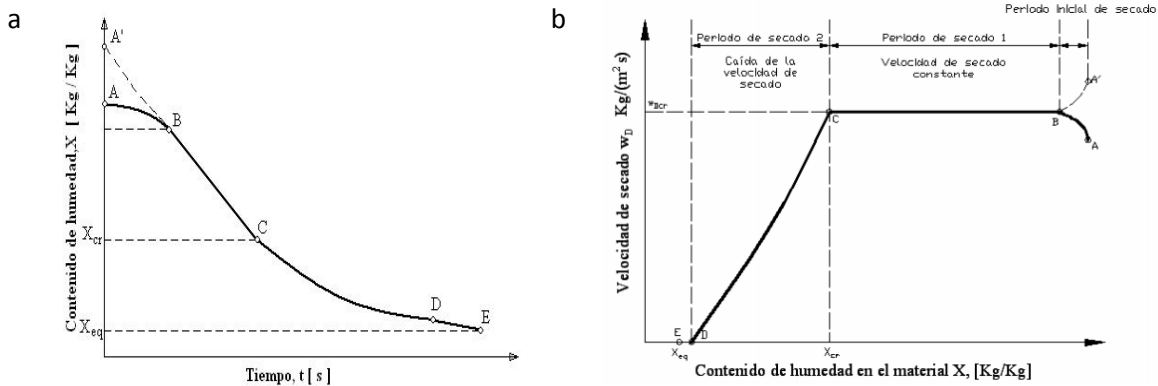


Figura 3 (a) humedad vs tiempo en secado convencional (b) Velocidad de secado respecto del contenido de humedad.
Fuente: (Treybal, 1988)

La humedad puede ser cuantificada de dos maneras: Humedad en base seca y humedad en base húmeda. La humedad en base seca (HBS) corresponde a la masa de agua contenida por unidad de masa de material seco. Presenta la ventaja de que la base sobre la que se cuantifica la humedad no cambia lo que simplifica el análisis y contraste de esta cantidad. Por otro lado, la humedad en base húmeda (HBH) corresponde a la masa de agua contenida por unidad de masa total, por lo tanto, el denominador varía de un instante a otro en un proceso de secado. Presenta la ventaja de que este indicador se encuentra limitado entre 0 y 1, lo que hace más intuitivo el reconocer cuando un material se encuentra completamente seco o completamente formado de agua (Martines et. al., 2010).

La expresión matemática para calcular ambas humedades se muestra a continuación:

$$HBS = \frac{W_a}{W_s} \quad \quad HBH = \frac{W_a}{W_s + W_a} \quad (4.5)$$

Donde W_a corresponde a la masa de agua y W_s corresponde a la masa de material seco. Al observar ambas expresiones se aprecia que es posible relacionar una humedad con otra a partir de:

$$HBS = \frac{W_s + W_a}{W_s} * HBH \quad \quad o \quad \quad \frac{HBS}{1 + HBS} = HBH \quad (4.6)$$

4.2.3.1 Técnicas de uso industrial para la eliminación de agua en productos alimentarios.

Prensado Se utiliza una fuerza mecánica para separar un líquido de un sistema de dos fases (sólido-líquido), aprovechando su capacidad de escurrir. Se comprime el

sistema de tal forma de retener la matriz sólida en la superficie compresora dejando fluir la parte líquida para que esta abandone el sistema.

- | | |
|----------------|--|
| Centrifugación | Mediante la aplicación de fuerza centrífuga suficientemente elevada, el líquido contenido en la matriz biológica se desplaza a través del sólido hacia el exterior hasta que se produce su separación (humedad no ligada) |
| Liofilización | Consiste en la eliminación del agua contenida en la matriz sólida mediante el fenómeno de sublimación. El alimento se congela para posteriormente retirar la atmósfera donde se encuentra (generar vacío), de esta forma y con un leve aumento de la temperatura, se genera la sublimación del agua congelada y su posterior retiro de la matriz sólida. |
| Adsorción | Se basa en la afinidad preferencial de un material sobre otro sobre alguna sustancia en específico, en este caso agua. La afinidad puede ser química o física, y genera el movimiento de agua desde la matriz sólida hacia el adsorbente. |
| Congelación | El agua contenida en la matriz sólida (alimento) al ser congelada, es separada paulatinamente en forma de sólido, como resultado se obtiene un alimento concentrado. Dependiendo del contenido de agua inicial se puede presentar una desecación parcial del material. |

4.3 Deshidratación osmótica

Es un proceso de secado de alimentos que se utiliza con el fin de deshidratar alimentos sensibles a la temperatura (termolábiles), este fenómeno consiste en sumergir el alimento en una solución de carácter hipertónico (elevada concentración de soluto), con el fin de conseguir dos efectos principales: generar la migración (flujo) de agua desde la matriz sólida del alimento hacia la solución concentrada, impulsado por la diferencia de presión osmótica entre los medios y adicionalmente un ingreso del soluto (sal, azúcar, probiótico) desde la solución hipertónica hacia la matriz del alimento impulsado por la diferencia de concentración entre el medio y el alimento (Figura 4).

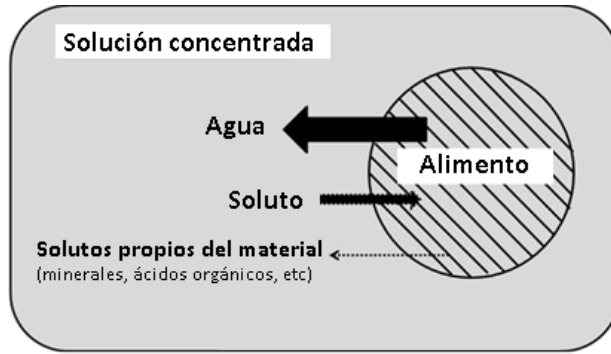


Figura 4 Deshidratación Osmótica.

La Presión Osmótica, se define como la presión necesaria para impedir el paso de agua pura dentro de una solución acuosa a través de una membrana diferencialmente permeable, de este modo se impide un incremento en el volumen de la solución. La Presión Osmótica del medio intracelular es más baja que la del agua pura, debido a la presencia de los solutos disueltos, pero es más alto que los jarabes altamente concentrados, dado que la presencia o adición de cualquier sustancia en el agua disminuye su potencial.

La Presión Osmótica, junto con la presión del sistema, conforma el Potencial Hídrico en una solución, el cual se define como el potencial químico del agua en un sistema o parte de un sistema expresado en unidades de presión, comparado con el potencial químico (también en unidades de presión) del agua pura a la presión atmosférica y a las mismas condiciones de temperatura y altura, teniendo como valor referencial el potencial químico del agua de referencia fijado en cero.

El potencial químico corresponde al trabajo reversible requerido para separar un mol de soluto de una solución infinita (Seader et. al., 2011). Es una expresión de la energía química del agua, dado que la difusión neta del agua ocurre, desde un lugar de energía alta hacia uno de bajo potencial, cediendo de esta manera, energía a medida que fluye. La magnitud del potencial crece logarítmicamente con la actividad del soluto (γ_i), según:

$$\Delta\phi = -RT\ln(\gamma_i x_i) \quad (4.7)$$

Donde $\Delta\phi$ corresponde a la variación de potencial químico, R es la constante de gases ideales, T la temperatura absoluta y x_i la concentración molar del soluto i.

Para cambios de concentración pequeños, se aproxima la relación del potencial mediante la linealización de la ecuación logarítmica, teniendo que:

$$\Delta\phi = -RT\ln(\gamma_i x_i) \approx RT\Delta x_i / \bar{x}_i \quad (4.8)$$

En la DO se desestiman los efectos de fenómenos de transferencias de energía y otras fuerzas externas al potencial químico, obteniendo a partir del segundo postulado de la transferencia de masa molecular el valor del flux (J_i):

$$J_i = -\rho_i \sum_{j=1}^n \frac{\beta_{ij}}{\rho_i \rho_j} RT \Delta x_i / \bar{x}_i \quad (4.9)$$

Donde ρ_i concentración másica propia de cada especie i y β_{ij} corresponde a un coeficiente fenomenológico propio de las especies i y j que interactúan. Al agrupar los términos constantes propios de cada especie en un término, se obtiene la forma de la primera Ley de Fick vista en la ecuación 4.1. Ésta, junto con la ley de conservación de masa, permite obtener, para un sistema sin reacción química, la segunda Ley de Fick, la cual rige el proceso de DO.

$$\frac{dC}{dt} = D * \frac{d^2C}{dx^2} \quad \text{segunda ley de Fick (unidireccional).} \quad (4.10)$$

4.3.1 Parámetros de proceso.

La temperatura, la concentración de la solución y el soluto a impregnar son factores importantes, que afectan la velocidad de pérdida de agua del alimento. El aumento de la temperatura en el sistema produce cambios en la permeabilidad de la membrana celular y en la fluidez de la solución osmótica, aumentando el coeficiente de difusión (D). La concentración de la solución, por su parte, afecta a la cinética de la deshidratación, ya que, si se mantiene el gradiente de concentraciones, se favorece la velocidad de transferencia. El secado osmótico se puede subdividir en dos periodos de velocidad de secado. El primer periodo abarca aproximadamente 2 horas, y se caracteriza por presentar una alta velocidad de eliminación de agua y ganancia de sólidos. El segundo periodo de duración aproximada de 2 a 6 horas en el cual la velocidad de eliminación de agua es decreciente. En los productos deshidratados osmóticamente la mayor resistencia a la transferencia de masa se localiza en la membrana celular semipermeable, la cual depende de las características y morfología de los productos; y a través de la cual es posible la transferencia de agua, sales, y azúcares naturales, tales como la glucosa y la fructosa.

4.3.2 Ventajas y desventajas.

Tabla 2 Ventajas y desventajas del proceso de DO.

Ventajas	Desventajas
Las propiedades organolépticas se mantienen por más tiempo en el fruto evitando la pérdida de color sabor y aroma.	La DO se aplica únicamente a frutas de estructura sólida, que puede ser trozada para el proceso de inmersión.
Genera una alta retención de las características nutricionales del fruto a deshidratar.	Frutos con semillas de tamaño mediano pueden presentar ciertos inconvenientes al realizarse el proceso de deshidratación.
La DO evita las reacciones de oxidación en el producto, de esta manera mantiene las propiedades iniciales del fruto, esto se genera al mantener la fruta en una solución en ausencia de oxígeno.	Frutas como la piña o el mango pierden su cualidad de acidez al ser sometidos a DO esto producto del alto contenido de azúcar en la solución concentrada, es necesario generar un producto ácido-dulce agradable al paladar.
Evita en parte el desarrollo microbológico que ataca rápidamente a frutas y productos vegetales, esto producto de la pérdida de agua y la reducción de la actividad de agua generada por el ingreso del soluto al fruto.	Las frutas deshidratadas mediante DO, por lo general, no son productos estables microbiológicamente, es por esto por lo que la DO es considerada un subproceso de secado. Se recomienda posterior a la DO realizar otro proceso de secado como secado por aire caliente o secado solar de ser posible.
El proceso de deshidratación osmótica evita la pérdida de aromas propios del fruto, esto producto de la salida de agua a temperatura ambiente y en estado líquido lo que evita el arrastre de las sustancias volátiles.	El manejo de la solución concentrada para su almacenamiento y posterior uso es complicado, se generan enturbiamiento de la solución con el tiempo por el desprendimiento de sólidos en la DO.

La DO genera ventajas económicas frente a otras técnicas de secado, esto se aprecia en plantas de pequeño tamaño.	Existe la posibilidad de que el área donde se maneje el jarabe (solución concentrada) exista la presencia de plagas como mosquitos o insectos en general.
---	---

4.3.3 Mecanismo de capilaridad.

Las fuerzas capilares actúan en conjunto con el mecanismo de difusión para facilitar el secado de productos alimenticios. En este mecanismo, el movimiento de la humedad es controlado por la tensión superficial más que por la difusión. La microestructura porosa del producto juega un papel dominante aquí. Los poros interconectados se comunican con la superficie externa por medio de canales a través de los cuales se retira la humedad. La eliminación del agua se acompaña de la formación de un menisco a través de cada poro y posterior ajuste de la tensión interfacial en el límite sólido-agua. Estas fuerzas capilares actúan como la fuerza motriz para el movimiento de humedad desde dentro de la estructura porosa del producto a la superficie. Cabe destacar que el tamaño de poro juega un papel influyente, a menor tamaño de los poros se tiene una fuerza capilar mayor (Geankoplis, 1999).

4.3.4 Difusión anómala.

La complejidad del proceso de transferencia de masa observado en la DO debido a la naturaleza de los tejidos vegetales, su estructura celular fuertemente heterogénea, la contracción y los cambios de volumen durante el proceso dada la eliminación de la humedad, hace que la predicción realizada por la segunda ley de Fick no sea exacta, porque varias de las suposiciones realizadas para la aplicación de esta ley no encajan con tejidos heterogéneos como la manzana (Simpson, 2015). Para la difusión en medios porosos, se ha reconocido que es posible utilizar una ecuación fraccional del tipo:

$$\frac{d^\alpha C}{dt^\alpha} = D * \frac{d^\beta C}{dx^\beta} \quad (4.11)$$

Donde α y β son coeficientes fraccionales que representan anomalías en el tiempo y en el espacio, respectivamente. Valor de α de 1 y de β 2 indican un comportamiento Fickiano tradicional.

4.3.5 Efectos del tratamiento de deshidratación osmótica en materiales biológicos.

El tratamiento por DO genera una serie de cambios químicos, físicos y estructurales en los materiales biológicos. Estos cambios no son independientes, sino que están complejamente interrelacionados. El cambio de peso del alimento es una consecuencia directa de los flujos de salida y entrada propios del proceso de DO, por lo que sirve como parámetro de control, separándose en dos efectos principales: pérdida de agua y ganancia de sólidos. Se pueden calcular utilizando las siguientes ecuaciones (Pan et. al, 2003) para proporcionar una descripción cuantitativa de la transferencia de componentes bajo tratamiento osmótico:

$$\text{Ganancia de sólido:} \quad [W_t \cdot (1 - HBH_t) - W_0 \cdot (1 - HBH_0)]/W_0 \quad (4.12)$$

$$\text{Pérdida de agua:} \quad [W_0 \cdot HBH_0 - W_t \cdot HBH_t]/W_0 \quad (4.13)$$

Donde W_t y W_0 son el peso total en un tiempo t y en el tiempo inicial, respectivamente, mientras que HBH_t y HBH_0 corresponden a la Humedad en base húmeda en un tiempo t y en el tiempo inicial, respectivamente. La resta de la ganancia de sólido y la pérdida de agua para un tiempo t cualquiera, representa el cambio de peso total del material (P/p).

Otro cambio importante generado en el proceso de DO es el cambio de textura del material, el cual se genera debido a la salida progresiva del agua, la cual, en volumen, se presenta en cantidades superiores en contraste con la entrada de sólidos al material biológico. La presión osmótica finalmente alcanza un valor crítico, causando la ruptura y la contracción de la membrana celular. Dado que la contracción del producto afecta varias propiedades físicas de los materiales, como el volumen, la densidad, la textura y la apariencia visual, la literatura presenta varias formas de determinar el grado de contracción del producto. El análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) se utiliza con frecuencia para evaluar la contracción del producto y los cambios físicos asociados, así como para caracterizar el efecto del tratamiento osmótico en los tejidos vegetales a nivel microestructural.

Otros componentes del material alimenticio son transportados inevitablemente por el flujo difusivo en los procesos de DO, como son las antocianinas y los fenoles, las cuales presentan atractivas cualidades nutricionales y se pierden aproximadamente en un 60% en un proceso osmótico de 12[h] (Stojanovic et. al., 2007). Estas pérdidas se pueden minimizar al estar presente dichos componentes en la solución osmótica a utilizar. Esto se consigue, generalmente, mediante la reutilización de la solución osmótica gastada, como demostraron (Grabowski et. al., 2007) donde informaron que la cantidad de antocianina que migró de arándanos en jarabe de sacarosa durante DO (70 [°Brix], 50 [°C], fruta: solución = 1: 5 (P/p)), se hizo cada vez menor con el uso repetido del jarabe y finalmente se volvió insignificante después de ser reutilizado en más de cuatro ciclos. En estos casos se debe tener en consideración un control apropiado para garantizar la seguridad microbiológica del jarabe reciclado, debido a sus altas demandas bioquímicas de oxígeno (DBO) (Dalla Rosa et. al, 2001). Sin embargo, puede reutilizarse con éxito en operaciones futuras, ya sea mediante filtrado, reconcentración, o agregando solutos frescos para compensar la pérdida en la operación anterior (Ponting, 1973).

4.3.6 Avances recientes en técnicas de tratamiento por osmosis en materiales biológicos.

El tratamiento osmótico de los alimentos es una operación simple en la que varios parámetros de procesamiento pueden modificarse de manera flexible para producir un producto final con las propiedades deseadas. Sin embargo, en lo que respecta a la velocidad de la operación, es inherentemente lenta y solo puede acelerarse en cierta medida manipulando las variables del proceso (Rastogi et. al., 2002). Para superar este inconveniente fundamental del tratamiento osmótico, recientemente se ha centrado mucho interés en desarrollar nuevas técnicas para mejorar la tasa de transferencia de masa durante el proceso.

4.3.6.1 Ultrasonido de baja frecuencia.

Cuando se aplica ultrasonido de baja frecuencia, las ondas ultrasónicas viajan a través del medio sólido, causando una serie rápida de compresiones y expansiones alternativas, de manera similar a una esponja cuando se aprieta y se libera repetidamente (efecto esponja) (Fuente-Blanco et. al, 2006). La sonicación también causa cavitación en un medio líquido, que consiste en la formación de burbujas en el líquido que pueden colapsar explosivamente y generar presión localizada y aumentar la temperatura (Simal et. al., 1998). La tasa de cavitación o compresiones y expansiones alternativas depende de la frecuencia de las ondas ultrasónicas.

Las fuerzas involucradas por el efecto esponja causado por las ondas ultrasónicas pueden crear canales microscópicos que pueden facilitar la eliminación de la humedad. Estos canales microscópicos pueden ser utilizados por las moléculas de agua como una vía preferencial para difundirse hacia la superficie de la fruta, aumentando la difusividad efectiva del agua. Las ondas ultrasónicas también reducen la capa límite de difusión y aumentan la transferencia de masa convectiva en la muestra (Fabiano et. al., 2008). Además, las cavitaciones producidas por ultrasonido son beneficiosas para la eliminación de la humedad ligada.

4.3.6.2 Pretratamiento con presión.

Existen dos diferentes pretratamientos con presión, aquellos que utilizan altas presiones y los tratamientos con presión de vacío.

Los pretratamientos de alta presión consisten en la aplicación de hasta 700[MPa] a las muestras previo al proceso de DO, lo cual daña la estructura de manera considerable, aumentando su permeabilidad a la solución osmótica. La aplicación de presión provoca la salida de gran cantidad de agua, previo al tratamiento de deshidratación en sí, lo que hace que el contenido inicial de humedad en la DO sea menor. Experimentalmente se ha demostrado que la tasa de pérdida de humedad y ganancia de sólidos aumenta progresivamente con el aumento de las presiones de pretratamiento, aunque no hubo un efecto significativo de la presión por encima de 400[MPa], ya que no se produce un mayor cambio estructural sobre este valor (Rastogi et. al., 1998)

Los pretratamientos por vacío consisten en sumergir la fruta en la solución osmótica durante un periodo muy corto de tiempo, normalmente de 5 min (tiempo de pulso), hacer el vacío, y luego, restablecer la presión atmosférica a la que permanece el sistema (Panadés-Ambrosio et. al., 1996). Esto hace que el gas contenido tanto en la fruta como en la solución osmótica sea eliminado, aumentando la velocidad de transferencia de materia, dado que el gas dentro del tejido de la fruta interrumpe su función de permeabilidad debido a la obstrucción de la vía de transferencia de agua a nivel capilar, mientras que el gas presente en la solución osmótica se suele adherir a la superficie de la fruta, reduciendo el contacto directo entre la fruta y la solución (Shi et. al., 1995). Por otro lado, al aplicar presión de vacío, se establece una salida de fluidos internos del tejido alimenticio y la entrada de solución externa que promueve la pérdida de agua y la absorción de solutos externos acelerada en etapas tempranas (Corrêa et. al., 2010).

4.3.6.3 Aplicación de campos eléctricos.

El tratamiento por campos eléctricos se realiza colocando alimentos líquidos, sólidos o semisólidos, en una solución electrolítica y con baja conductividad térmica, entre dos electrodos, mediante los cuales se hace pasar una corriente eléctrica de manera pulsada con determinada duración, intensidad y frecuencia. Al utilizar campos eléctricos (típicamente de 1 a 100 [V/cm]) se produce en

las células del tejido vegetal un fenómeno llamado electroporación, el cual se caracteriza por un aumento en la permeabilidad de la membrana causado por un campo eléctrico corto, intenso y aplicado externamente, lo cual aumenta la velocidad de transferencia de masa de solutos y de agua a través de ella, por lo que la humedad migra más fácilmente del tejido (Simspon et. al., 2018). Esta tecnología ha sido utilizada en la desactivación de mohos, bacterias y levaduras de diversos tipos, como también en enzimas (Cerón-Carrillo et. al., 2010).

4.3.6.4 Calentamiento Óhmico

El calentamiento Óhmico, también conocido como calentamiento Joule, electrocalefacción, y calentamiento electroconductor, se define como un proceso en donde una corriente eléctrica (usualmente alterna) se hace pasar a través de materiales con el propósito primario de calentamiento de los mismos. Investigaciones recientes sugieren que el calentamiento óhmico puede generar daño celular leve debido a la presencia de los campos magnéticos de bajas frecuencias (50-60 Hz) generados, lo cual ocasiona que la pared celular pueda formar poros debido a las cargas eléctricas sobre la pared celular (electroporación). Se ha demostrado que, como pretratamiento a la DO, aumenta el coeficiente de difusión durante el proceso. Actualmente, existe un gran número de aplicaciones reales y potenciales para el calentamiento óhmico, incluyendo escaldado, evaporación, deshidratación, fermentación, extracción, esterilización, pasteurización y el calentamiento de los alimentos a servir, incluso en el ámbito militar o en misiones espaciales de larga duración (Pineda, 2014).

4.4 Tecnología láser

4.4.1 Característica y funcionamiento.

La palabra láser es un acrónimo para *"Light amplification by the stimulated emission of radiation"*, es decir, luz amplificada por emisión estimulada de radiación (Tanzi et. al., 2003). Se caracteriza por producir un haz coherente, monocromático y con una dirección específica que puede ser colimado en pequeños puntos, permitiendo generar una destrucción con gran precisión y con daño mínimo al área circundante (Ferraz et. al., 2007).

El primer prototipo de láser óptico fue producido por Theodore Maiman en 1959, usando un cristal de rubí a través del cual se producía luz roja a una longitud de onda de 696[nm]. El láser de rubí se expandió rápidamente para el tratamiento de diversas patologías cutáneas en la década de 1960. Esto promovió aún más la utilización de láseres con otros sustratos, facilitando avances revolucionarios en el campo quirúrgico y una amplia gama de procesamiento de materiales durante las próximas décadas (Tanzi et. al., 2003).

Una de las principales ventajas de la tecnología láser sobre las herramientas de procesamiento tradicionales es su capacidad para permitir alteraciones precisas de los materiales de manera flexible, debido a que los parámetros de procesamiento láser (es decir, la potencia del haz, la profundidad de penetración, la velocidad) son fácilmente controlables, el área de interés puede ser dirigida con precisión, y se pueden acomodar varios tipos de materiales y necesidades de procesamiento, lo que permite trabajar con materiales alimenticios que de otro modo serían difíciles de procesar con métodos convencionales (por ejemplo, materiales endebles, materiales con forma irregular). Además, debido a que el láser es una herramienta de procesamiento sin contacto directo del material con el equipo, no existe desgaste del equipo, y se reducen los riesgos físicos y microbiológicos derivados de los equipos a prácticamente cero (Witteman, 1987). Un inconveniente potencial de la tecnología puede ser los costos iniciales sustanciales asociados con la instalación de

equipos y la capacitación del personal. Sin embargo, dado que la eficiencia del proceso puede mejorarse significativamente, el costo inicial podría recuperarse con éxito en un tiempo relativamente corto, como lo han observado otras industrias (Powell, 1998).

4.4.2 Láser de CO₂.

Para que las luces de rayo láser ejerzan un efecto, debe ser absorbido y convertido en energía. Las luces transmitidas, reflejadas o dispersas no son capaces de producir efectos (Shalhav et. al., 1996). Por lo tanto, es imprescindible seleccionar un láser que produzca un haz de luz que pueda ser efectivamente absorbido por el material de interés. Para el tratamiento de tejido celular se utiliza preferentemente gas de CO₂, dado que entrega una longitud de onda específica de 10.6[μm] (SYNRAD, High Performance CO₂ Lasers, 2019), la cual es fuertemente absorbida por agua, por lo que se considera ideal para el tratamiento de matrices biológicas (Bilanski et. al., 1991). Helio (He) y nitrógeno (N₂) son los otros dos gases que son empleados comúnmente por los láseres de CO₂ para convertir eficientemente la energía generada por la reacción en cadena de las moléculas de CO₂ en energía cinética (Powell, 1998).

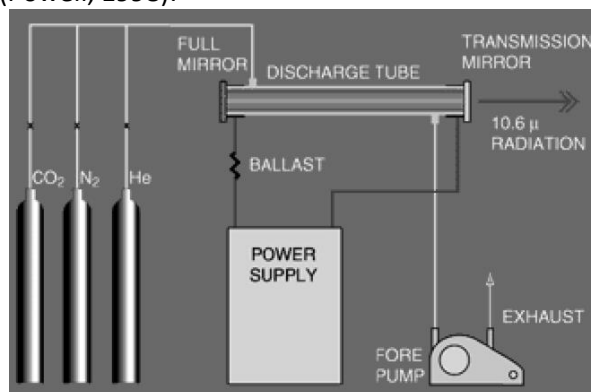


Figura 5 Funcionamiento laser de CO₂ referencial.

Fuente: (Fujimaru, 2010)

Además de su compatibilidad con materiales biológicos, los láseres de CO₂ son relativamente asequibles y fáciles de mantener. La vida útil del gas CO₂ es más larga en comparación con otros medios láseres, lo que lo hace más adecuado para aplicaciones comerciales. Los láseres de CO₂ con 5, 6 y 7[kW] de potencia junto con varias automatizaciones se usan comúnmente en entornos industriales para aumentar la velocidad y la eficiencia del proceso (Bell, 2006). Un láser de CO₂ de 10[kW] proporciona suficiente potencia y energía para cortar fácilmente placas de acero de varios centímetros de espesor. Por el contrario, los sistemas láser de CO₂ de baja potencia (es decir, por debajo de 100[W]) se utilizan a menudo para realizar operaciones quirúrgicas especiales, o tareas de micromecanizado y microsoldadura, en las que se requiere un procesamiento preciso y modificación del material sin efectos secundarios térmicos excesivos (Witteman, 1987).

4.4.3 Tecnología láser en la industria de alimentos.

A pesar de los rápidos avances en los campos de procesamiento quirúrgico y de materiales en las últimas décadas, ha habido poca expansión de la tecnología láser en el procesamiento de alimentos. La investigación de los láseres como una posible herramienta de procesamiento de materiales agrícolas comenzó a fines de la década de 1970, poco después de que la tecnología láser entrara en uso comercial. El uso del láser para la esquila de ovejas, la escarificación de semillas germinadas y

el corte de vides es explorado y documentado a fines de los años 70 y principios de los 80 (Bilanski et. al., 1991).

Mientras tanto, la tecnología láser comenzó a usarse ampliamente en la industria del envasado de alimentos. Los láseres han permitido la modificación de diversos materiales de embalaje (es decir, metales, plásticos, papel, cartones y vidrio) en formas y tamaños precisos. Los láseres también se han utilizado para perforar pequeños agujeros en un embalaje transpirable para productos frescos (Ozdemir et. al., 1998).

Bilanski y Ferraz (1991) fueron los primeros en evaluar experimentalmente la aplicación de energía láser a los alimentos, investigando las tasas de ablación de los tejidos de papa sometidos a un rayo láser de CO₂. Sin embargo, estos primeros intentos no dieron lugar a la expansión de los intereses de investigación sobre la aplicación de láseres para alimentos y otros materiales orgánicos en las próximas décadas, como lo demuestra el hecho de que prácticamente no se publicó literatura sobre procesamiento de alimentos inducido por láser durante este período.

Recientemente, la tecnología ha comenzado a reaparecer en el procesamiento de alimentos. Choi y Li (2006) estudiaron la viabilidad de un láser ultravioleta pulsado como una herramienta de corte de baja temperatura para queso cheddar natural en la longitud de onda de 335[nm] y 266[nm]. Junto con el software CAD (diseño asistido por computadora), el rayo láser de 266[nm] cortó con precisión queso en varias formas complejas con mínimas quemaduras de material, mientras que el rayo láser de 355[nm] causó daños significativos. Chen y otros (2009) investigaron el uso de láser pulsado de CO₂ como reemplazo potencial para el uso de tinta en el marcado de cáscaras de huevo, presentándose como una alternativa más ecológica al reemplazar el uso de sustancias químicas, además de presentar ventajas como la durabilidad del grabado y la reducción del tiempo de proceso, al no requerir de un tiempo de secado de la tinta. El examen de la superficie y la sección transversal de las cáscaras de huevo tratadas con láser con un microscopio electrónico de barrido (SEM) reveló que se logró un grabado efectivo de números arábigos y gráficos a una longitud de onda de 10,6[μm] y una potencia promedio de 30[W]. El daño inducido por láser se limitó al área que rodea la marca, y no se observó daño a las estructuras externas o internas del huevo.

Etcheberria y otros (2006) investigaron el grabado con láser de CO₂ de baja energía de tomates y aguacates. Las marcas se crearon con éxito en letras y números de matriz de puntos con cada punto) formado por depresiones de agujero de alfiler (~200[μm] de diámetro). El análisis microscópico de las características anatómicas y morfológicas de las marcas grabadas reveló cambios estructurales considerables, que los autores llamaron "respuestas curativas" al daño por calor inducido por el láser (es decir, oscurecimiento y engrosamiento de la pared celular, aumento de depósitos fenólicos y de lignina en la pared celular) ocurrió directamente debajo de las áreas deprimidas después de 4 días de almacenamiento para ambas frutas. Utilizando los mismos principios, Sood y otros (2009) realizaron el grabado con láser de CO₂ en toronja para evaluar el impacto de los diferentes tiempos de exposición al láser y los tamaños de los orificios en la pérdida de agua, la descomposición y el deterioro de la calidad del sitio de grabado con láser durante un período de almacenamiento de 5 semanas. Los autores no encontraron evidencia de pérdida de agua facilitada o mayor susceptibilidad de microorganismos en descomposición causado por el grabado láser. Aunque las áreas grabadas se deterioraron lentamente debido a la pérdida de agua del almacenamiento

prolongado, el encerado de la superficie grabada redujo efectivamente la extensión de la pérdida de agua y mejoró la apariencia de la etiqueta inducida por láser.

Aunque el potencial del láser de CO₂ como herramienta de procesamiento viable se ha destacado en la literatura reciente, su utilización para materiales alimenticios comestibles se limita actualmente al grabado o codificación de la información.

Recientemente (Fujimaru et. al., 2012) analizaron el efecto de microperforaciones de láser de CO₂ en la deshidratación osmótica de arándanos, probando variadas condiciones experimentales con el fin de contrastar la eficiencia alcanzada, concluyendo que se logra una mejora notable en el rendimiento final del proceso, la eficiencia del proceso y la calidad del producto. Si bien estos estudios indican la capacidad potencial de esta tecnología, no hay estudios que reporten una aproximación descriptiva del fenómeno de las microperforaciones que permitan entender de forma fenomenológica el fenómeno de transporte y permitir realizar una optimización del uso de la técnica.

5. Metodología y método

5.1 Modelación matemática

En esta sección se analizarán diferentes modelos matemáticos que pueden adaptarse al caso de estudio, según las características fenomenológicas y las condiciones de borde propias del experimento de DO a realizar. También se verá la implementación de estas soluciones en interfaces computacionales para su resolución mediante diferentes algoritmos matemáticos.

5.1.1 Caso general

Para las láminas de manzana sin perforaciones se considera cada lámina como una placa infinita, dado que el diámetro es mucho mayor al espesor, por lo que se considera una difusión unidireccional desde las caras circulares de la manzana a su interior, despreciando posibles entradas de soluto laterales, pese a que la muestra se encuentra completamente rodeada de solución. Esto crea dos frentes difusivos y una condición de simetría en la mitad del espesor de la lámina.

El peso efectivo de la solución osmótica es 10 veces mayor al peso de la fruta ingresada, por lo que la concentración del medio no se ve afectada por los flujos de salida y entrada propios del proceso de DO, considerándose una concentración en el medio " C_e " homogénea y constante en el tiempo. Inicialmente la distribución de sólidos totales en la manzana es homogénea, teniendo una concentración inicial " C_0 " independiente de la ubicación espacial dentro de la lámina. Durante el proceso de DO se forman perfiles de concentración propios de la fenomenología del caso, siendo un proceso transiente durante el período de evaluación (10[h]).

Existe difusión de agua desde la manzana y difusión de soluto hacia la manzana, únicamente. Para ambos casos se considera una difusión Fickeana (ecuación 5.1), la cual es proporcional al coeficiente de difusión (D) (constante durante el experimente dado el control estricto de la temperatura) y al gradiente de concentración entre la solución y la fruta.

$$\frac{dC}{dt} = D * \frac{d^2C}{dx^2} \quad (5.1)$$

Para este caso se utiliza la dirección x para representar el frente difusivo en la manzana, tal como se representa en la Figura 66 a continuación.

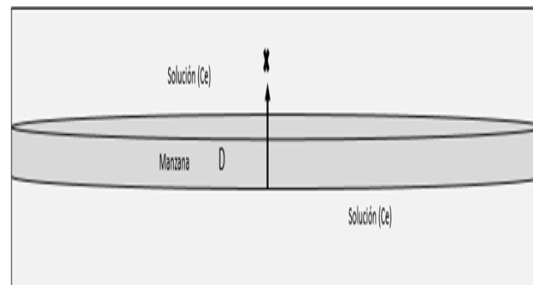


Figura 6 Representación de eje de coordenadas en tozo de manzana.

Para la manzana con perforación se considera nuevamente una difusión Fickeana, la cual en este caso será bidireccional, considerando isotropía en la estructura celular de la manzana, por lo que el

coeficiente de difusión de soluto al interior del fruto es independiente de la dirección del flujo difusivo.

Los poros se encuentran inicialmente repletos de solución osmótica a concentración C_e , pero su concentración durante el experimento varía según el balance de masa propio de éste (fenómeno de solución estancada), el cual considera la difusión de soluto desde la solución hacia el interior del poro, según el coeficiente de difusión propio del azúcar en agua (D_{gb}).

Los modelos de difusión se encuentran generalmente normalizados, de manera tal que 0 representa el valor inicial y 1 la condición de equilibrio. Esto facilita la comparación entre experimentos y permite comprender de manera más intuitiva en qué etapa encuentra el proceso difusivo. Por lo tanto, se utilizará la siguiente convención para la concentración normalizada:

$$C^* = \frac{C_0 - C_{(t)}}{C_0 - C_e} \quad (5.2)$$

Donde C^* corresponde a la concentración normalizada y $C_{(t)}$ a la concentración en la manzana, variable según el tiempo t de evaluación. Notar que en el inicio del experimento $C_{(t)} = C_0$, por lo tanto $C^* = 0$, y la condición de equilibrio viene dada para $C_{(t)} = C_e$, con lo que $C^* = 1$.

5.1.2 Modelo exponencial.

Este modelo se utiliza para la manzana sin perforación, considerando que existe independencia entre el tiempo de evaluación y la profundidad, utilizando el método de variables para resolver la ecuación diferencial planteada por Fick (Ver Anexo A.1). Se obtiene la concentración promedio de la manzana, teniendo como variable únicamente el tiempo.

$$C^* = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-D \cdot \left(\frac{(2n+1)\pi}{L}\right)^2 \cdot t\right) \quad (5.3)$$

Cuando se consideran tiempos largos de proceso, la solución se puede simplificar utilizando únicamente el primer término de la sumatoria ($n=0$), lo cual se considera una buena aproximación (GIRALDO-ZUNIGA et. al., 2010):

$$C^* = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-D \cdot \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \cdot t\right) \quad (5.4)$$

5.1.3 Modelo anómalo

Para la manzana con perforación, el efecto de los poros en la difusión puede ser modelado como una anomalía al proceso difusivo tradicional, que genera una mayor entrada de soluto en el tiempo, lo cual se puede representar a través del modelo anómalo visto en la ecuación 4.11, considerando únicamente la anomalía temporal ($\beta=2$). Para este caso la solución de la ecuación diferencial fraccional planteada corresponde a:

$$C^* = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} E_{\alpha} \left(-D \cdot \left(\frac{(2n+1)\pi}{L} \right)^2 \cdot t^{\alpha} \right) \quad (5.5)$$

Donde $E_{\alpha}(x)$ corresponde a la ecuación de Mittag-Leffler, la cual se muestra a continuación:

$$E_{\alpha}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{\Gamma(1 + \alpha k)} \quad (5.6)$$

Como se mencionó anteriormente, el parámetro α representa el grado de la anomalía, siendo un proceso subdifusivo los casos en que $\alpha < 1$ y procesos superdifusivos para $\alpha > 1$. Para $\alpha = 1$, la ecuación de Mittag-Leffler converge a una exponencial, por lo que el modelo anómalo puede ser aproximado para valores de α cercanos a 1 y tiempos largos, como:

$$C^* = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left(-D \cdot \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \cdot t^{\alpha} \right) \quad (5.7)$$

Se aprecia claramente que si $\alpha = 1$ la ecuación converge al modelo exponencial, ya visto, obtenido de Ley de Fick.

5.1.4 Modelo error complementario

Al considerar la fenomenología de un proceso difusivo, donde se tiene una fuente a concentración constante difundiendo hacia un medio seminfinito, se aprecia la creación de perfiles de concentración, como se muestra en la Figura 77, a continuación.

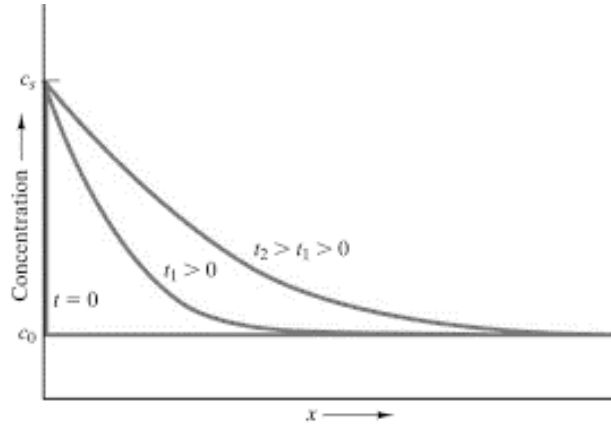


Figura 7 Perfiles de concentración.
Fuente: (Crank, 1975)

Para este caso, se busca una solución matemática que logre representar la fenomenología involucrada, la cual se obtiene a partir de la Ley de Fick, utilizando diferentes herramientas algebraicas como la integración y transformadas de Laplace (Ver Anexo A.3), obteniendo como solución la ecuación 5.8, a continuación:

$$C_{(x,t)}^* = \text{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (5.8)$$

Esta solución depende del tiempo de evaluación t y de la profundidad x en que se evalúe la solución.

5.1.5 Modelo con perforación (acoplado)

Al considerar la perforación en la manzana, el perfil difusivo cambia, dado el ingreso de soluto por las paredes de la perforación, creándose un frente bidireccional. Para el modelo matemático de esta situación se considera un sistema acoplado entre el balance de masa de la manzana (ecuación 5.9), que recibe soluto directamente desde la solución y desde las perforaciones, en conjunto con el balance de masa del poro (ecuación 5.10), que recibe soluto desde la solución y entrega soluto por el área en contacto con la manzana según el gradiente de concentración formado.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial C_{gb}}{\partial t} = D_{gb} \left(\frac{\partial^2 C_{gb}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_{gb}}{\partial x^2} \right) \quad (5.10)$$

Donde C_{gb} corresponde a la concentración de soluto en el interior del poro y D_{gb} es el coeficiente de difusión en el poro, correspondiente al coeficiente de difusión de azúcar en agua.

Esta manera de plantear el problema agrega una nueva condición de borde (ecuación 5.11), donde el soluto que sale del poro debe ser igual al soluto que ingresa a la manzana, por lo tanto:

$$D \left[\frac{\partial c(y, x, t)}{\partial y} \right]_{|y|=\delta/2} = D_{gb} \left[\frac{\partial c_{gb}(y, x, t)}{\partial y} \right]_{|y|=\delta/2} \quad (5.11)$$

Donde δ corresponde al diámetro de la perforación. En la Figura 8, a continuación, se muestra un diagrama del sistema de referencia utilizado en el planteamiento del problema.

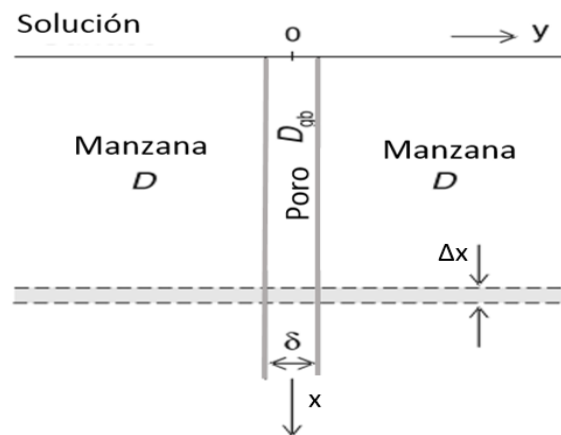


Figura 8 Representación ejes de coordenada.
Fuente: (Mehrer, 2007)

Para la resolución de este problema se utilizan diferentes herramientas algebraicas (Ver Anexo A.4), llegando a que la solución general corresponde a un acople de la solución de la manzana sin perforación (C_1^*), más un aporte independiente de las perforaciones (C_2^*).

$$C_{(x,y,z,t)}^* = C_{1(x,t)}^* + \sum C_{2(x,y,z,t)}^* \quad (5.12)$$

Para C_1^* se pueden utilizar los modelos planteados en las ecuaciones 5.4 y 5.8 que buscan representar el aporte desde la solución hacia la manzana, mientras que para C_2^* , tras trabajo matemático se obtiene:

$$C_{2(\varepsilon,\eta,\beta)}^* = \frac{\eta}{2\sqrt{\pi}} \int_1^\Delta \frac{\exp(-\frac{\eta^2}{4\sigma})}{\sigma^{\frac{3}{2}}} \operatorname{erfc} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta-1}{\Delta-\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\varepsilon + \frac{\sigma-1}{\beta} \right) \right] d\sigma \quad (5.13)$$

Donde σ corresponde a una variable de integración y $\varepsilon, \eta, \Delta$ y β son parámetros normalizados obtenidos como:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{x}{\sqrt{Dt}} \\ \xi &= \frac{y - \delta/2}{\sqrt{Dt}} \\ \beta &= \frac{\delta D_{gb}}{2D\sqrt{Dt}} = \frac{\Delta\delta}{2\sqrt{Dt}} \end{aligned} \quad (5.14)$$

En terminos físicos, los parámetros ξ y η representan la difusión desde el poro y desde la superficie, respectivamente, mientras que β relaciona la capacidad de transpore en el interior del poro con el transporte ocurrido en el interior de la manzana, es así como se cumple que mientras mayor sea el valor de β , con mayor facilidad se propaga el soluto en el poro, haciendo más notable el efecto de la perforación en el perfil interior de concentración en la manzana, como se observa en la Figura 9, a continuación.

:

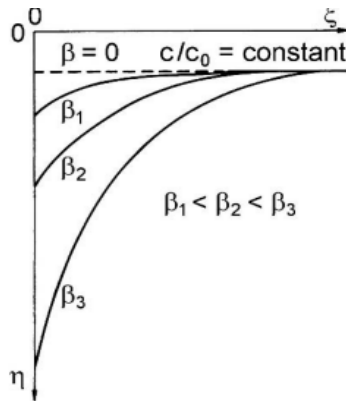


Figura 9 Influencia del parámetro Beta en el perfil de concentración.
Fuente: (Mehrer, 2007)

La línea punteada indica el límite cuando D_{gb} y D tienen el mismo valor, donde la perforación se hace irrelevante debido a que se iguala la velocidad de transferencia hacia el poro como hacia la manzana, por lo que no existe diferencia de concentración entre el poro y la manzana a lo largo del eje y como para la transferencia de soluto, independiente de la posición z en que se realice la evaluación.

5.2 Materia prima y reactivos.

El alimento para deshidratar corresponde a manzanas de la variedad Granny Smith, adquiridas en un único centro comercial en Viña del Mar. Las manzanas fueron refrigeradas por 24[h] a 4[°C] previo a su uso.

Para la preparación de la solución osmótica y la solución antiparqueo se utilizó agua destilada y los siguientes reactivos:

Tabla 3 reactivos utilizados.

<i>Reactivo</i>	<i>Uso</i>
<i>Ácido Ascórbico</i>	Preparación solución antiparqueo
<i>Ácido Cítrico</i>	Preparación solución antiparqueo
<i>Sacarosa</i>	Preparación solución osmótica
<i>Sorbato de Potasio</i>	Preparación solución osmótica

5.3 Equipos utilizados.

5.3.1 Perforación Láser.

Se utiliza un equipo de perforación láser (SYNRAD Inc., modelo Firestar® t100, USA), el cual presenta dos elementos principales: la fuente de alimentación y el cabezal láser (Figura 10). La fuente de alimentación se encarga de transformar la energía eléctrica en una onda de radiofrecuencia, la cual es transmitida al cabezal láser, donde es excitado el gas de CO₂ produciendo el haz de luz.

Existe un sistema de amplificación mediante espejos, los cuales se encuentran alineados dentro del cabezal de manera tal de generar un haz de luz simétrico, pequeño y de alta intensidad. El haz de luz generado presenta una divergencia de 7[mm] por cada metro de distancia de viaje, por lo que se recomienda que la distancia entre el cabezal del láser y el área de trabajo se encuentre entre 0,75 y 1,5[m].



Figura 10 Laser de CO2

La configuración de la perforación es realizada mediante la interfaz computacional WinMarkpro® (SYNRAD Inc., USA), la cual permite diseñar la geometría de la perforación mediante su plataforma de edición de dibujos (Figura 11), donde se cuentan con herramientas de dibujo técnico para el diseño de bosquejos a partir de figuras geométricas básicas, o la importación de diseños más complejos. Además, permite la selección de las características de la emisión del haz de luz, como son potencia, tiempo de paso y número de pasos.

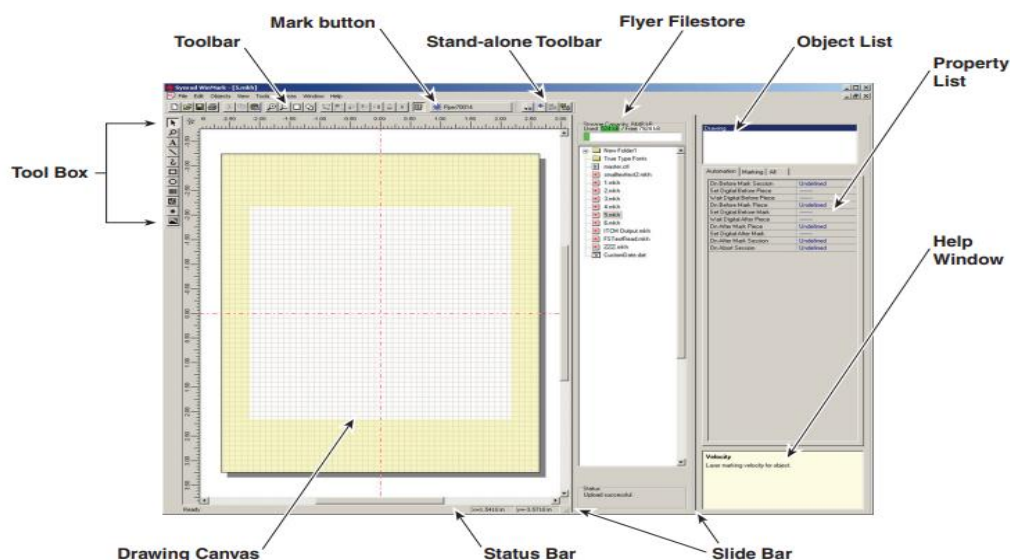


Figura 11 Interfaz computacional WinMarkpro.
Fuente: (SYNRAD, 2012)

5.3.2 Deshidratación osmótica.

La deshidratación osmótica es llevada a cabo en una celda rectangular de dimensiones 15 x 30 x 15 [cm] de acero inoxidable con un espesor de 1,5 [mm], con tapa removible y una malla que impide que las muestras se muevan en el interior (Figura 12). Esta celda es insertada en un baño termostático (BS-21Jeio Tech, Korea), el cual permite mantener la temperatura constante durante el experimento, además de incorporar una agitación leve y constante de 30[rpm] para mantener la homogeneidad de la solución sin dañar la fruta (Figura 13).

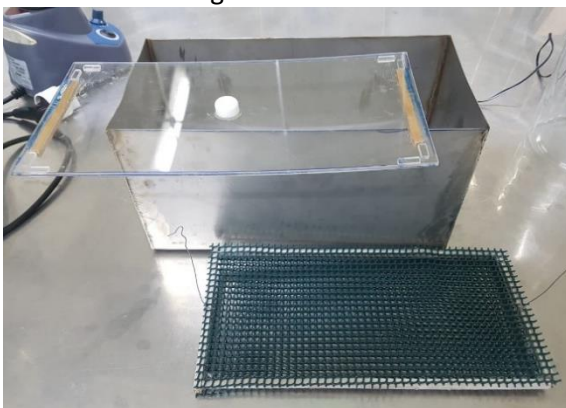


Figura 12 Celda Deshidratación Osmótica.



Figura 13 Baño termostático.

5.3.3 Monitor de temperatura.

Para el monitoreo de la temperatura, se utilizan dos termocuplas tipo T, las cuales se encuentran conectadas a un registrador de datos (Omega 220, USA) que envía la información de temperatura cada 10 segundos al computador asociado, utilizando la interfaz HiperWare™ (versión 4.77 (1996-2005)) que recopila los datos en línea (Figura 14).

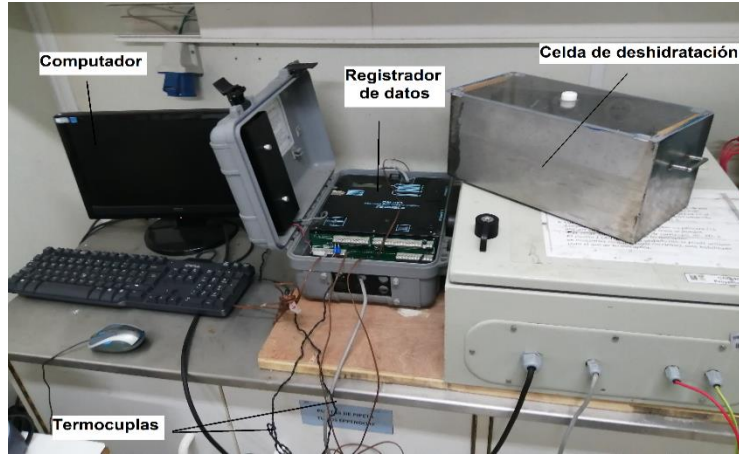


Figura 14 Registrador de temperatura.

5.4 Medición de propiedades

Para la caracterización de propiedades previo al proceso de DO (dimensiones de las muestras de manzana y dimensiones de la perforación) se registran una cantidad determinada de muestras, las cuales son representativas de las condiciones experimentales en la totalidad de los casos mediante el uso de parámetros estadísticos (promedio y desviación estándar).

Para la medición de propiedades posterior al proceso de DO (Humedad y contenido de sólidos totales), se utiliza la mitad de la muestra para cada análisis, en triplicado, utilizando el promedio de los datos en cada caso para el ajuste del modelo posterior.

5.4.1 Dimensiones muestras de manzana.

Se utiliza un pie de metro para medir las dimensiones reales de espesor y diámetro obtenidos para cada lámina de manzana, con una precisión de 0,05[mm]. Se miden las dimensiones de 30 muestras diferentes para obtener un promedio de tamaño de muestra experimental.

5.4.2 Dimensiones de la perforación.

Para las muestras perforadas, se mide el tamaño de poro generado mediante microscopía óptica, a partir de una lámina delgada obtenida al cortar una lámina estándar ya perforada con un bisturí. Esta lámina delgada se deposita en una placa de microscopía, y es observada a través del microscopio (Hund Wetzlar, Alemania). La estimación del área de perforación se realiza a través del programa computacional uEye Cockpit de Imaging Development Systems (IDS) que permite capturar una foto de la observación microscópica (Figura 15), y el programa Image-Pro Plus, que realiza una estimación del área a partir de la aproximación geométrica de la imagen obtenida. Se mide el área de perforación para 20 muestras diferentes, obteniendo un valor promedio de perforación.

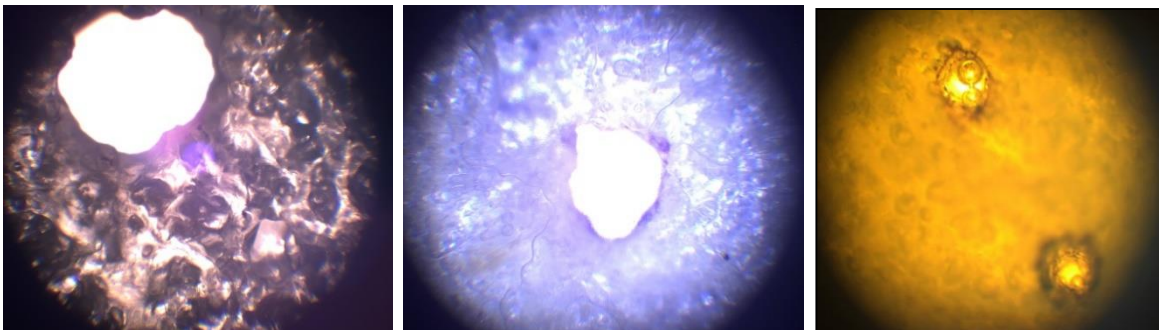


Figura 15 Perforación vista microscopio.

5.4.3 Humedad.

Para la cuantificación de humedad, se mide la masa de cada muestra en balanza analítica con una precisión de 0,001[g] en una placa Petri, la cual es llevada durante 24[h] a 60[°C] en un horno al vacío (Figura 17) a peso constante dentro de un desecador (Figura 16), de acuerdo con lo establecido por la Asociación Oficial de Químicos Analíticos (AOAC, por sus siglas en inglés) para frutas ricas en azúcar.

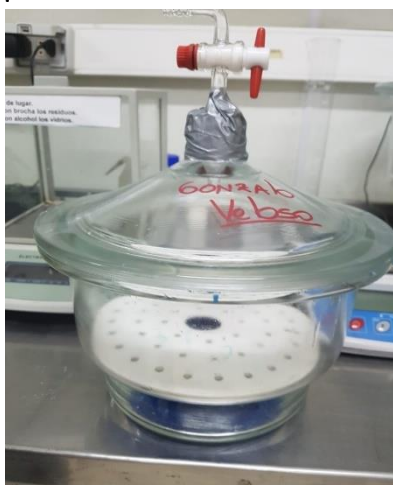


Figura 16 Desecador.



Figura 17 Estufa de secado.

Se mide la masa posterior al secado con el mismo instrumento utilizado inicialmente. La pérdida de masa de la muestra es atribuida a la evaporación del contenido de agua, por lo que la humedad de la muestra se calcula a partir de la diferencia entre la masa inicial y la masa final de cada muestra:

$$Humedad (HBH) = \frac{Masa\ inicial - Masa\ final}{Masa\ inicial} \quad (5.15)$$

5.4.4 Contenido de sólidos solubles.

La determinación de los sólidos solubles presentes en las muestras se realizó mediante un refractómetro (Hanna instruments modelo HI-96811, EEUU), el cual tiene una resolución de 0,1[°Brix]. Para cada medición se realiza el siguiente procedimiento:

- Se pesa 2-3[g] de muestras frescas o secas en balanza analítica, con una precisión de 0,001[g]

- Se miden 25ml de agua destilada.
- Se genera una solución homogénea mediante agitación en Minipimer (Ursus Trotter modelo URMIN-8219, Alemania). De esta forma los sólidos solubles pasan al agua para su posterior determinación.
- Una vez extraídos los sólidos solubles, se adicionan unas gotas de la solución en Refractómetro.

Finalmente, el contenido de solidos solubles se obtienen de la siguiente relación:

$$s.s. = \frac{(W \cdot HBH_t + w_a) \cdot R_s}{W \cdot (100 - R_s)} \quad (5.16)$$

Donde $s.s$ es la fracción de solidos solubles en la muestra ([g/g muestra]), HBH_t es la fracción de agua o humedad de la muestra en el tiempo t ([g agua/g muestra]), W es el peso de la muestra ([g]), w_a es la masa del agua destilada ([g]) y R_s la lectura del refractómetro de la muestra diluida ([°Brix]).

5.5 Procedimiento experimental.

Previo al proceso de DO, se debe preparar la solución osmótica a utilizar y se debe realizar el acondicionamiento de las muestras de manzana.

La solución osmótica de 45[°Brix] es preparada disolviendo 675[g] de sacarosa (azúcar comercial) en 825[mL] de agua destilada, mediante la aplicación de temperatura y agitación constante, lo cual es regulado mediante el uso de un Hotplate Stirrer (JlabTech, Italia), durante un período aproximado de 45[min] hasta lograr la dilución total. Se añade a la solución Sorbato de Potasio ($C_6H_7KO_2$) como conservante en razón de 7[mg/L], inhibiendo así cualquier actividad microbiológica no deseada. La solución debe mantenerse refrigerada hasta su uso.

Las manzanas Granny Smith son cortadas en láminas circulares utilizando una laminadora de fruta de 5,2[mm] de ancho y un sacabocado de diámetro 38[mm], como se observa en la Figura 18, para luego ser perforadas utilizando el láser de CO₂, según requerimiento (diseño experimental).



Figura 18 Acondicionamiento de muestra.

Una vez obtenidas las láminas, y con el objetivo de evitar su oxidación excesiva, las muestras se sumergen en una solución anti-pardeo, la cual se prepara a partir de 15[g] de Ácido Cítrico anhídrido, con pureza mínima de 99,7%, y 30[g] de Ácido Ascórbico de pureza mínima 99,5%, disueltos en agua destilada, hasta completar 1[L] de solución. Las muestras son colocadas en esta solución durante 3[min] previo al proceso de DO.

Se prepara el equipo de DO fijando la Temperatura del baño termostático en 46[°C], con una agitación de 30[rpm], lo cual permite mantener la celda a una temperatura homogénea de 40[°C]. La celda de deshidratación es cargada en el equipo con la solución osmótica para su acondicionamiento previo a la inserción de las láminas de manzana, las cuales son sumergidas en una razón fruta/solución de 1:11 [p/p], para prevenir y minimizar los cambios de concentración de la solución durante el experimento.

El proceso de DO tiene una duración total de 10[h], durante el cual se realiza un muestreo en triplicado a diferentes tiempos para medir la concentración de azúcar y humedad en la manzana, para obtener la curva de difusión.

5.6 Metodología de muestreo

El tiempo de muestreo es determinado a partir de un diseño D-optimal, considerando una difusión Fickeana (Jaques et. al, 2014), según el cual, los puntos de muestreo que entregan más información se encuentran a partir de la maximización del Jacobiano de la función de concentración en el tiempo:

$$J_{(t)} = \left[\frac{\partial C_{(t)}}{\partial D} \right]^2 \quad (5.17)$$

Donde $J_{(t)}$ corresponde al Jacobiano, $C_{(t)}$ la función que modela la concentración de sólidos solubles de la manzana ([g/g de muestra]) en el tiempo t ([s]) y D el coeficiente de difusión de azúcar en la manzana ([m²/s]).

Se utiliza la solución planteada en Simpson et.al. (2015) como ecuación semilla, dada la similitud del trabajo experimental, para modelar la concentración interior de la manzana dependiente únicamente del tiempo, la cual corresponde a:

$$C_{(t)}^* = \frac{C_{(t)} - C_0}{C_e - C_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(-D_{eff} \left(\frac{(2n+1)\pi}{L} \right)^2 t \right) \quad (5.18)$$

Donde $C_{(t)}^*$ corresponde a la concentración normalizada de sólidos solubles en el tiempo, C_0 es la concentración de sólidos solubles inicial ([g/g de muestra]), C_e es la concentración de sólidos solubles en el equilibrio ([g/g de muestra]), L es el espesor de las láminas de manzana ([m]) y n es un número natural.

Por lo que el Jacobiano viene dado por:

$$J_{(t)} = \left[\frac{\partial C_{(t)}}{\partial D} \right]^2 = \frac{8}{L^2} \cdot t \cdot \exp \left(-D_{eff} \cdot \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \cdot t \right) \quad (5.19)$$

Los puntos de muestreo óptimo se encuentran al dividir la coordenada “y” del gráfico de la función acumulada del Jacobiano en el tiempo en intervalos homogéneos (Figura 19).

$$Fa_{(t)} = \frac{\int_0^t J_{(t)} dt}{\int_0^\infty J_{(t)} dt} \quad (5.20)$$

Donde $Fa_{(t)}$ es la función acumulada, la cual al ser graficada respecto al tiempo (Figura 19) entrega los puntos de muestreo óptimos, considerando un tiempo total de 10[h] y 7 instancias de muestreo:

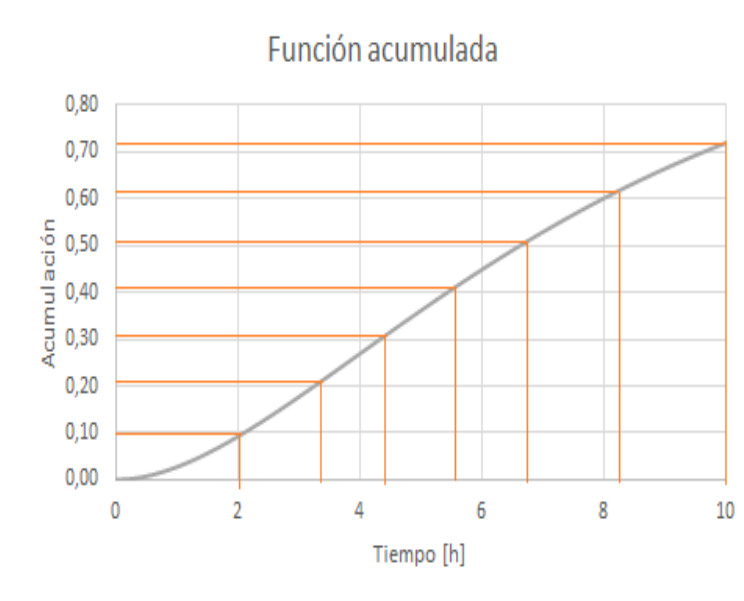


Figura 19 Función acumulada del Jacobiano

5.7 Diseño experimental

Para el diseño de experimentos se considera la metodología Taguchi, en la cual se busca la cuantificación del efecto de los parámetros de control considerando que estos no se afectan entre sí, lo que permite utilizar un diseño ortogonal, similar a un diseño factorial, pero con una cantidad reducida de experimentos a realizar para obtener un resultado fiable.

Para este caso, se busca cuantificar el efecto de la distribución y del tamaño de poro en el resultado de la concentración interior de la manzana, para lo cual se considera que existe independencia de los efectos, lo que hace innecesario cuantificar efectos de correlación cruzada.

El diseño experimental Taguchi requiere de un mínimo de tres experimentos para esta condición, a diferencia del diseño factorial, donde se requieren cuatro experimentos para obtener los efectos de las dos variables principales y el efecto de correlación cruzada.

Tabla 4 comparación diseño factorial vs diseño Taguchi

Diseño factorial

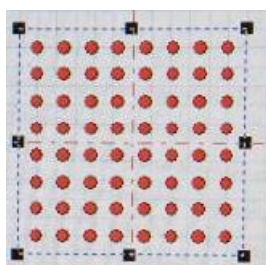
Experimento	Distribución	Tamaño de poro
C1	C	Pequeño
P1	P	Pequeño
C2	C	Grande
P2	P	Grande

Diseño Taguchi

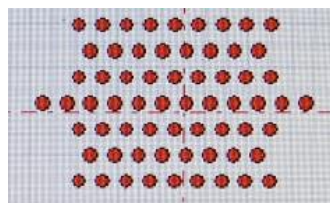
Experimento	Distribución	Tamaño de poro
C1	C	Pequeño
P1	P	Pequeño
C2	C	Grande



Donde C y T corresponden a distribuciones “cuadrada” y “panal”, respectivamente (Figura 20), ambas de 64 poros, y “Pequeño” y “Grande” corresponden a los tamaños de perforación definidos según las características del láser.



(a)



(b)

Figura 20 (a) Arreglo cuadrado. (b) Arreglo panal.

Para generar las perforaciones se debe configurar el láser seleccionando la potencia a utilizar, el tiempo de duración de cada paso, la cantidad de pasos y el tiempo entre pasos. Se prueban diferentes combinaciones de estos parámetros para seleccionar la configuración a utilizar experimentalmente, la cual se muestra a continuación:

Tabla 5 Configuración laser y características de perforación.

Parámetros del láser	Perforación pequeña	Perforación grande
Potencia	20%	30%
Duración de paso	3 [ms]	32 [ms]
Cantidad de pasos	30	35
Tiempo entre pasos	1 [ms]	10 [ms]
Lente	FLA-125 (Serial#1859)	
Características de la perforación generada		
Diámetro de poro	0,023 ±0,002[mm]	0,61 ± 0,06[mm]
Área de perforación (1 poro)	0,00044 [mm²]	0,33 [mm²]

5.8 Determinación coeficiente de difusión efectivo

Para determinar la efectividad de la técnica, se usa como parámetro principal el coeficiente de difusión efectivo (Deff), el cual se obtiene del ajuste del modelo matemático visto en la ecuación 5.3 o 5.8 a los datos de concentración en el tiempo obtenidos experimentalmente, mediante el uso de la herramienta computacional Solver del software Microsoft Excel, que ajusta los parámetros desconocidos de un modelo no lineal, a través de la minimización del error cuadrático medio (EMC) que se obtiene a partir de las diferencias entre los valores de concentración experimental y los valores estimados a partir del uso del modelo.

5.9 Determinación reducción tiempo de proceso

La reducción de tiempo de proceso obtenida como consecuencia del uso de perforación láser se determina mediante la comparación del tiempo de proceso requerido para obtener una concentración fija mediante el ajuste de modelo de la línea base (t_{LB}) en comparación con los tiempos obtenidos para la misma concentración de los modelos con el uso de perforación (t_{perf}) de manera porcentual como:

$$\% \text{ tiempo reducido} = \frac{t_{LB} - t_{perf}}{t_{LB}} * 100 \quad (5.21)$$

5.10 Análisis estadístico

Dado que se realiza el experimento en triplicado, se obtiene el intervalo de confianza para la medición de concentración en cada punto a partir de la desviación estándar respecto al promedio para cada tiempo de muestreo, es decir:

Tabla 6 Caracterización datos en triplicados.

Tiempo 1	C11	C12	C13	$\overline{C1} = (C_{11} + C_{12} + C_{13})/3$
Tiempo 2	C21	C22	C23	$\overline{C2} = (C_{21} + C_{22} + C_{23})/3$
Tiempo 3	C31	C32	C33	$\overline{C3} = (C_{31} + C_{32} + C_{33})/3$

La desviación estándar para cada punto se obtiene como:

$$s_C^2 = \frac{(C_{11} - \overline{C1})^2 + (C_{12} - \overline{C1})^2 + (C_{13} - \overline{C1})^2}{(n - 1)^*} \quad (5.22)$$

* Se divide por la cantidad de experimentos (n) menos la cantidad de promedios obtenidos.

Por lo tanto, la medición de concentración, con una confianza α , corresponde a:

$$C \pm t_{\alpha/2, v} \cdot \frac{s_C}{\sqrt{n}} \quad (5.23)$$

Donde t corresponde al estadígrafo correspondiente a una confianza α y ν grados de libertad, en la distribución t-student.

5.10.1 Variabilidad en el parámetro D

Para obtener el intervalo de confianza del parámetro D_{eff} , se suman las desviaciones cuadráticas de los puntos experimentales respecto al modelo, multiplicados por C_{jj} , que corresponde al valor de la matriz $(X^T X)^{-1}$, la cual se forma a partir de la matriz X que corresponde a la derivación del modelo Y respecto al parámetro de ajuste (en este caso D_{eff}), para el total de puntos de experimentación.

Finalmente, la variabilidad del parámetro se obtiene como:

$$D_{eff} \pm t_{\alpha/2, n-p} \cdot \sqrt{\sum \frac{(y_i - b^T X_i)^2}{n-p} \cdot C_{jj}} \quad (5.24)$$

Donde n es la cantidad total de experimentos y p es el número de parámetros de ajuste (1 en este caso).

5.11 Simulación computacional ANSYS

Se implementan 9 casos de estudio a partir de simulación computacional, donde se analiza el efecto de la distribución y el tamaño de poro en un proceso de DO, además de la línea base sin perforación para contrastar.

5.11.1 Geometría

Se diseñan las láminas de manzana computacionalmente utilizando DesingModeler, el cual viene incorporado en ANSYS. Se utiliza un espacio tridimensional donde la lámina de manzana se representa mediante la creación de un círculo de diámetro 38[mm] centrado en el origen del plano XY, el cual es proyectado en la dirección positiva del eje Z hasta una altura de 5,2[mm], como se muestra en la Figura 21.

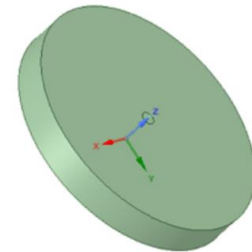


Figura 21 lamina de manzana ANSYS.

Las perforaciones son realizadas mediante 49 círculos de diámetro 1[mm] o 0,5[mm], según sea el caso, los cuales son proyectados en el eje Z hasta tener igual altura que la lámina de manzana, pero de manera independiente, teniendo dos cuerpos en contacto correspondientes a la manzana y los 49 poros.

Se realizan tres diferentes geometrías de perforación, cada una con los dos tamaños de poro señalados anteriormente. La primera corresponde a una distribución cuadrada (Ver Figura 22a), la cual es diseñada considerando 7 filas y 7 columnas de círculos separados vertical y horizontalmente por una distancia de 1,5[mm], teniendo en cuenta que el centro del poro central coincide con el centro de la lámina de manzana. La segunda geometría corresponde a una distribución circular (Ver Figura 22b), formada por 5 circunferencias con concéntricas con 1, 4, 8, 12 y 24 poros respectivamente, partiendo desde el poro central, cuyo centro coincide con el centro de la lámina de manzana. La distancia vertical entre las circunferencias corresponde a 1,5[mm]. La tercera geometría corresponde a una distribución denominada “asterisco” (Ver Figura 22c), la cual consiste

en 8 líneas rectas de 6 poros cada una, con un ángulo de 45° entre ellas y centradas en el origen, donde existe un poro central que coincide con el centro de la lámina de manzana. Las líneas horizontales y verticales presentan una distancia de 1[mm] entre poros, mientras que las diagonales se distancian por 1,5[mm] entre poros.

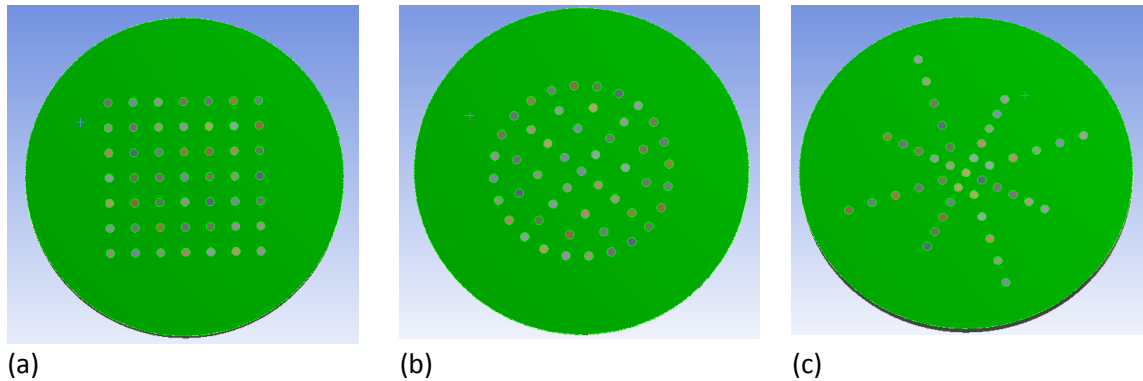


Figura 22 Arreglos (a) cuadrado (b) circular (c) asterisco

Finalmente, se realizan tres casos con tamaño de poro de 1[mm] y una distribución de poros cuadrada, pero cambiando la distancia vertical y horizontal entre poros.

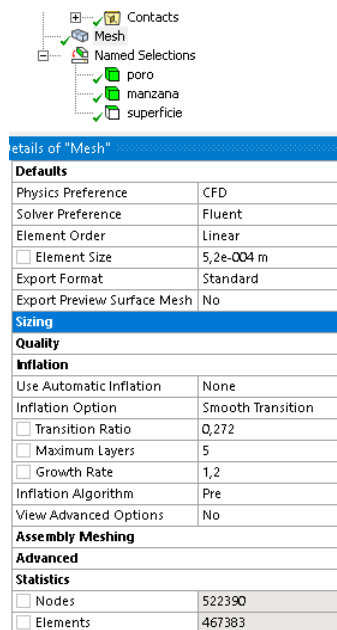


Figura 23 Detalle del mallado.

5.11.2 Mallado

Las geometrías son importadas a la sección de mallado, donde se discretiza el dominio mediante la creación de una malla homogénea en la lámina de manzana con un tamaño máximo de elemento de $5,2 \cdot 10^{-4}$ [m], la cual es refinada en las proximidades de los poros mediante la opción de “inflation”, que crea capas divisoras en torno a una sección. Se ocuparon 5 capas con un ratio de crecimiento de 1,2.

Además, en esta sección se nombran los elementos para diferenciarlos en su fenomenología posterior. Se distinguen dos cuerpos, manzana y poros, tal como se habían descrito en la geometría, y se nombra la superficie de la manzana (las dos caras circulares).

Se utiliza la misma configuración para todos los casos, obteniendo una cantidad de elementos menor a 510.000, lo cual corresponde al límite máximo permitido para el uso del programa con licencia Académica.

En la Figura 23 se muestra el detalle de la configuración del mallado realizada y las selecciones nombradas para su uso posterior.

5.11.3 Setup

En esta sección se configura la fenomenología involucrada en el proceso, la cual será resulta utilizando el método de volúmenes finitos según el mallado elegido.

En primer lugar, se selecciona un estado de resolución transiente, y un modelo difusivo al interior de los sólidos. La lámina manzana se modela como un medio poroso, considerando un sólido de densidad 1022[kg/m³] (Santacruz López, 2004) relleno de una mezcla de agua con azúcar, de

densidad variable según su concentración, con un coeficiente de Difusión constante, correspondiente a $8 \cdot 10^{-11} [\text{m}^2/\text{s}]$ y con resistencia inercial al paso de componentes de igual magnitud en todas las direcciones (difusión isotrópica). El poro se modela como una mezcla líquida de agua con azúcar de densidad variable según su concentración.

Se utiliza como condición de borde para “superficie” una concentración homogénea de 0,45[P/p] de azúcar, al igual que en la superficie externa del poro. El borde interior del poro en contacto con la manzana es emparejado con la superficie interior de la manzana a través de la opción “Matching” en “Mesh Interfaces”, con lo que se considera como una única interface entre ambos medios.

En cuanto a las condiciones iniciales del problema, se considera una concentración inicial de la manzana de 0,18[p/p], mientras que para poros se establece una concentración inicial de 0,45[p/p] de azúcar a través del uso de la herramienta “Patch”.

Para la precisión de la solución se establece que esta sea por lo menos tres órdenes de magnitud menor al valor de concentración ingresado, por lo que se utiliza un residuo de $1\text{e-}6$.

Se utilizan los URF de iniciación dados por defecto y se inicia la simulación considerando un tiempo de paso de 1800[segundos] (1/2 hora), 20[veces], obteniendo un tiempo total de 10[h] de la simulación.

5.11.4 Postprocesamiento.

Como resultado de la simulación se obtienen los perfiles de concentración de la manzana en dos planos diferentes, obtenidos a partir los cortes longitudinal y transversal de la lámina de manzana, lo cual permite visualizar cualitativamente el efecto de la perforación y los gradientes de concentración internos de la manzana. El corte longitudinal atraviesa la manzana generando un plano en la mitad de su espesor (plano z), obteniendo el perfil de difusión circular. El corte transversal atraviesa a la manzana generando un plano a lo largo de su diámetro, lo que permite visualizar la difusión desde la superficie hacia el interior de la manzana.

Por otro lado, se obtiene la concentración promedio de la lámina de manzana en los diferentes tiempos, lo cual permite comparar cuantitativamente los resultados obtenidos respecto a la línea base. Para obtener el promedio se realiza la integral de la concentración en el dominio de simulación y se divide por el volumen de la lámina de manzana.

5.12 Implementación de funciones en MatLab

Para obtener un resultado numérico de los modelos planteados para las diferentes condiciones experimentales se utiliza el software Matlab, el cual evalúa las soluciones propuestas en diferentes puntos del dominio para obtener curvas de concentración promedio de la manzana en el tiempo. La lógica utilizada se detalla a continuación.

Se le entrega al programa como parámetro de entrada el diámetro de las láminas de manzana y su espesor para crear el dominio donde se resolverán las funciones. También se deben entregar los coeficientes de difusión del azúcar en agua y en la manzana, para la evaluación de las funciones de concentración.

Para las perforaciones, se ingresa al programa una lista que contiene la posición x , y del centro de cada perforación y el diámetro de los poros. El programa valida que los puntos entregados se encuentren dentro del dominio establecido por las dimensiones de la lámina de manzana. Para facilitar el proceso de espaciar las perforaciones en el dominio, se crean dos funciones que consideran diferentes distribuciones espaciales, según el diseño experimental (sección 6.6), las cuales entregan una lista con los centros de cada perforación al ingresar la cantidad de poros y la distancia característica entre las perforaciones.

Se utilizan los mismos supuestos experimentales en la modelación: Concentración del medio constante y concentración inicial en la lámina homogénea. Ambos valores son parámetros de entrada para la función, pudiendo elegir 1 y 0 respectivamente en el caso que se quiera un resultado normalizado.

Al tener identificado completamente el dominio, se realiza la evaluación puntual de la concentración para cada coordenada x , y , z obtenida al dividir cada eje en una cierta cantidad de elementos, definida por el usuario. La concentración es calculada a partir de una suma de soluciones, según lo visto en la ecuación 5.12, donde se consideran para cada punto ingresado el aporte desde la solución hacia el interior de la manzana y el aporte de los cuatro poros más cercanos, dado que poros más lejanos entregan valores de concentración despreciables (según lo verificado mediante simulación).

Se crea un validador que excluya puntos que no se encuentren en el dominio (puntos fuera de la manzana o dentro de un poro), y se calcula el promedio entre los diferentes valores de concentración evaluados en el dominio.

Este procedimiento se realiza para diferentes tiempos, siendo parámetros de entrada del programa el tiempo inicial, tiempo final, y el tamaño del intervalo de evaluación. El programa entrega los valores de tiempo y concentración promedio en la manzana para el intervalo seleccionado en forma de tabla de datos y gráficamente. Además, puede entregar los valores de concentración puntual en el dominio, mediante un gráfico en tres dimensiones (Figura 24), para un tiempo determinado, permitiendo apreciar la formación de perfiles en las inmediaciones de las perforaciones (Ver Anexo C).

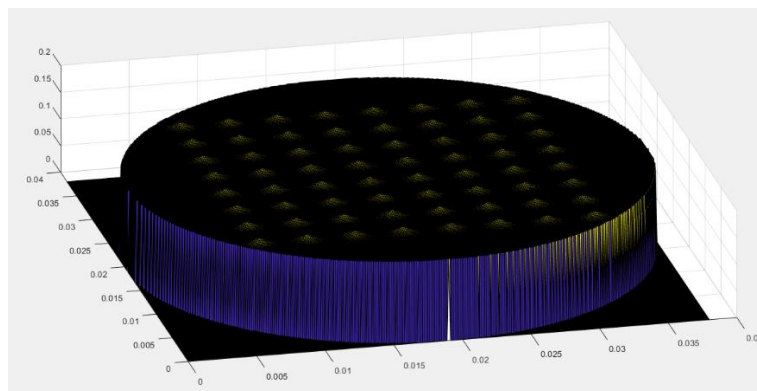


Figura 24 representación 3D modelación computacional Matlab.

6. Resultados

6.1 Simulación computacional en ANSYS

Para todos los casos implementados, se realiza una comparación porcentual de la influencia de la perforación respecto a la línea base, según:

$$\text{aumento de concentración porcentual} = \frac{\bar{C}_{(t)} - \bar{C}_{LB(t)}}{\bar{C}_{LB(t)}} \cdot 100 \quad (6.1)$$

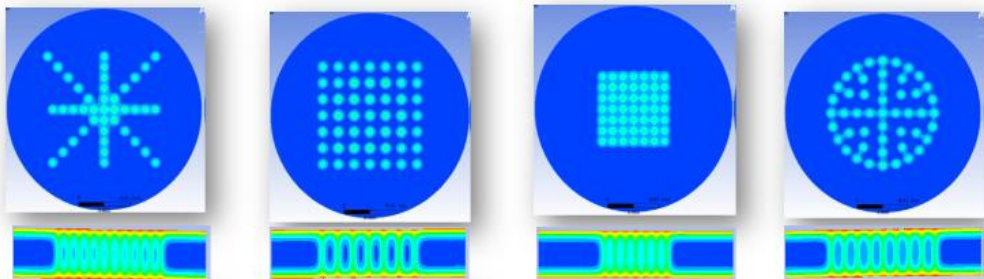
Esto permite comparar las diferencias entre los diferentes casos respecto a la efectividad de la perforación en el aumento de la velocidad de transferencia de masa, obteniendo:

Tabla 7 Aumento de concentración [%] para los distintos casos de Simulación computacional ANSYS

N° de caso	Tamaño de poro [mm]	Geometría de perforación	Aumento de concentración para t=1[h]	Aumento de concentración para t=8[h]
Caso 1	1	Asterisco	50,97[%]	12,50[%]
Caso 2	1	Cuadrado	50,86[%]	11,58[%]
Caso 3	1	Círculo	50,41[%]	11,58[%]
Caso 4	0,5	Asterisco	41,10[%]	9,83[%]
Caso 5	0,5	Cuadrado	41,78[%]	9,94[%]
Caso 6	0,5	Círculo	42,31[%]	10,00[%]
Caso 7	Separación 1	Cuadrado	51,04[%]	11,61[%]
Caso 8	Separación 2	Cuadrado	51,7[%]	11,78[%]
Caso 9	Separación 3	Cuadrado	51,87[%]	11,79[%]

Al comparar los casos 1,2 y 3 se aprecia que el cambio de distribución no genera grandes diferencias en la efectividad de la técnica, teniendo variaciones menores a un 1% tanto para tiempos cortos como tiempos largos. Este resultado se repite al comparar los casos 4, 5 y 6 y los casos 7, 8 y 9, donde la distribución de la perforación cambia, pero no el tamaño o la cantidad de poros. El efecto del cambio de distribución se aprecia en los perfiles de concentración internos generados:

Resultados para t=1[h]



Resultados para $t=8[h]$

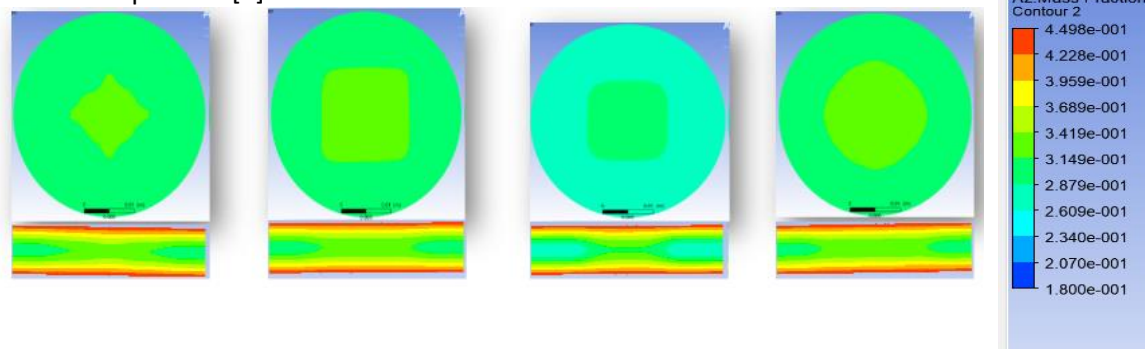


Figura 25 perfiles de concentración 1 y 8 [h]

Se observa que las mayores diferencias de concentración en el interior de la manzana se generan cuando las perforaciones se encuentran próximas entre sí, lo que genera una difusión de soluto interna en la manzana, la cual es más lenta que la transferencia directa desde la solución. Dado que la manzana es homogeneizada para medir su concentración, esto no afectaría el resultado experimental de concentración en el tiempo, pero podría tener una influencia en cuanto a la calidad del producto final, por lo que se prefiere una distribución de la perforación homogénea sobre una concentrada.

En los cortes realizados transversalmente se aprecia la creación de un frente bidireccional a partir de las perforaciones, que difunde hacia sectores acotados entre un poro y el siguiente. Estos sectores tienen un área reducida en comparación al área de contacto con la solución, lo que hace que las zonas intermedias alcancen rápidamente el equilibrio con la solución estancada.

Por otro lado, si se observan los casos 1, 2 y 3 respecto a los casos 4, 5 y 6, se aprecia que el cambio en el tamaño de la perforación si genera una diferencia apreciable en la concentración promedio de la manzana, tanto para tiempos cortos ($\sim 10\%$ de diferencia) como tiempos largos ($\sim 3\%$ de diferencia), apreciándose que aumentar el tamaño de poro aumenta la efectividad de la técnica. Este fenómeno ocurre, no solamente por un efecto de mayor área de contacto entre la solución y la manzana, sino que, principalmente, tener un mayor volumen de solución estancada, hace que el poro contenga una mayor masa de azúcar para difundir a la manzana, además de tener un área de contacto con la solución mayor, lo que permite mantener su concentración elevada en el tiempo, y con esto, mantener un gradiente para la transferencia.

Esto se aprecia concretamente en los cortes longitudinales y transversales realizados (Figura 31), donde, para tamaños de poro mayores, se observa que la concentración del poro es mayor a la de la manzana incluso para tiempos largos de experimentación, por lo que existe difusión desde el poro hacia la manzana en la totalidad del tiempo de modelación, aumentando la concentración final de la muestra. Por el contrario, los poros pequeños alcanzan rápidamente el equilibrio de concentración con las paredes de la manzana, por lo que el efecto de la perforación se pierde para largos tiempos de experimentación.

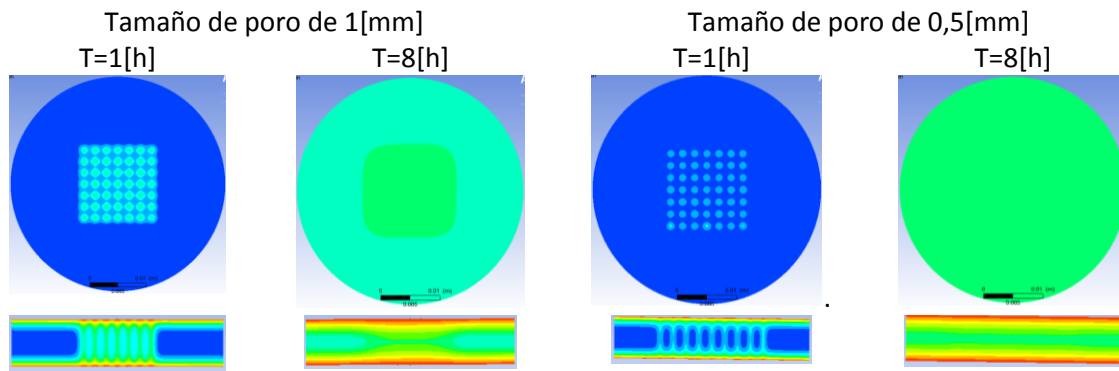


Figura 26 perfil de concentración 1 y 8 [h] para distinto tamaño de poro.

Las diferencias obtenidas en cuanto al aumento de concentración para un tiempo de 1[h] respecto a 8[h] son propias de la fenomenología del problema planteado, dado que la perforación influye en la velocidad con que es llevado a cabo el proceso de DO, pero no afecta las condiciones de borde del mismo, por lo que la concentración de equilibrio se mantiene independientemente de las perforaciones, con lo que la efectividad de la técnica disminuye al acercarse a esta condición. Dado esto, es importante realizar el contraste en cuanto a las posibilidades de reducir el tiempo en que la fruta alcanza una concentración final distinta a la concentración de equilibrio como resultado del proceso de DO.

Se observa del resultado obtenido que no existe correlación aparente entre el tamaño de poro y la distribución de la perforación, dado que los resultados obtenidos son independientes para cada característica, lo cual concuerda con la hipótesis principal para el uso de un diseño experimental reducido del tipo Taguchi, según lo visto en la sección 5.77.

6.2 Modelación teórica

Se utiliza el programa MatLab® para obtener la curva de concentración en el tiempo para los diferentes modelos teóricos. Los parámetros para cada modelo son obtenidos de manera experimental, a partir de la medición de características para la línea base del problema.

Características experimentales.

Tabla 8 Parámetros de control.

Parámetro	Valor	Unidad
Diámetro lámina de manzana	$38,31 \pm 0,12$	[mm]
Espesor lámina de manzana	$5,29 \pm 0,07$	[mm]
Concentración de la solución osmótica	0,45	p/p

A partir de los datos experimentales de concentración en el tiempo (Anexo B), se realiza el ajuste del coeficiente de difusión (D) utilizando el modelo exponencial (ecuación 5.3) y el modelo de la función error complementaria (erfc) (ecuación 5.8), mediante el método de mínimos cuadrados en Excel.

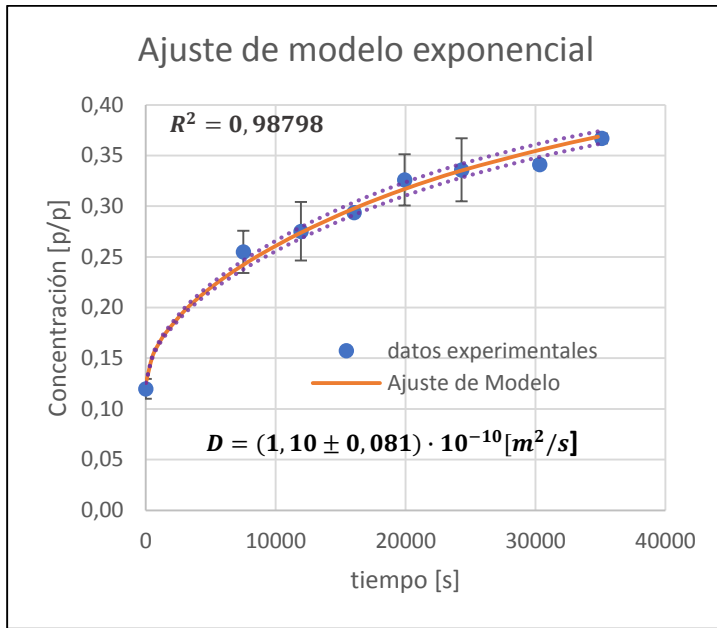


Figura 27 Ajuste de modelo exponencial a datos de LB.

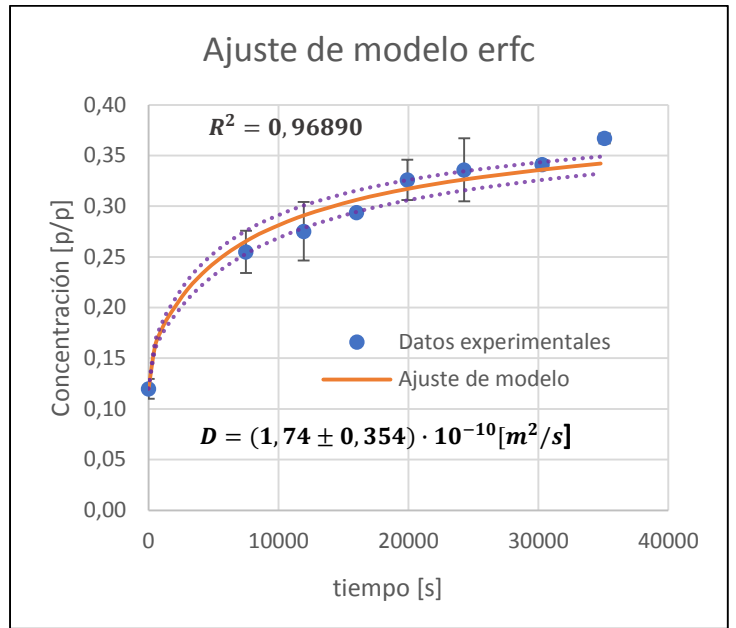


Figura 28 Ajuste de modelo erfc a datos de LB

Del ajuste de la línea base se aprecia que ambos modelos logran representar adecuadamente los datos experimentales, obteniendo un valor del coeficiente de determinación (R^2) superior a 0,9. El parámetro D obtenido se encuentra dentro de lo esperado dado que es similar a lo obtenido en trabajos realizados anteriormente como el trabajo de Simpson et. Al. (2015).

Adicionalmente, se analizan los residuos para ambos modelos:

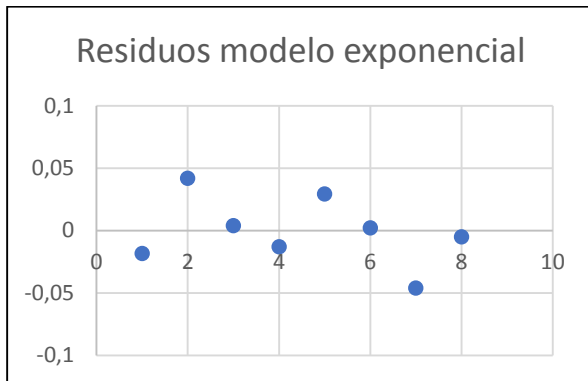


Figura 29 Residuos LB modelo exponencial

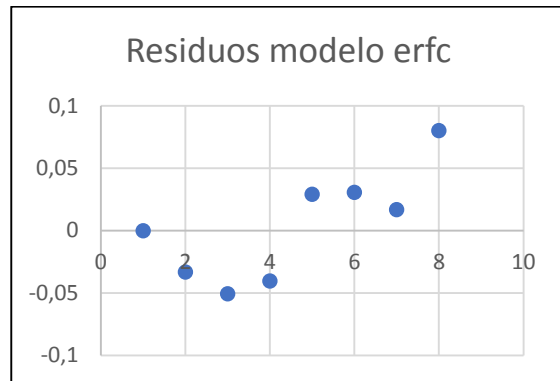


Figura 30 Residuos LB modelo erfc.

Los residuos se encuentran centrados en 0 y distribuidos aleatoriamente, por lo que no existe evidencia de falta de ajuste para ambos modelos.

A partir de los valores obtenidos, se realiza la simulación en MatLab para los tres casos experimentales planteados en el modelo Taguchi (sección 6.6), utilizando ambos modelos acoplados a la solución del aporte de las perforaciones (ecuación 5.12). Para todas las simulaciones se selecciona un número de particiones de 100 elementos en el diámetro de la lámina y 30 particiones en el espesor, obteniendo distancias de 0,38[mm] y 0,17[mm], respectivamente, entre nodos. A partir de la evaluación puntual, se obtiene la concentración promedio en la manzana, la cual se muestra a continuación:

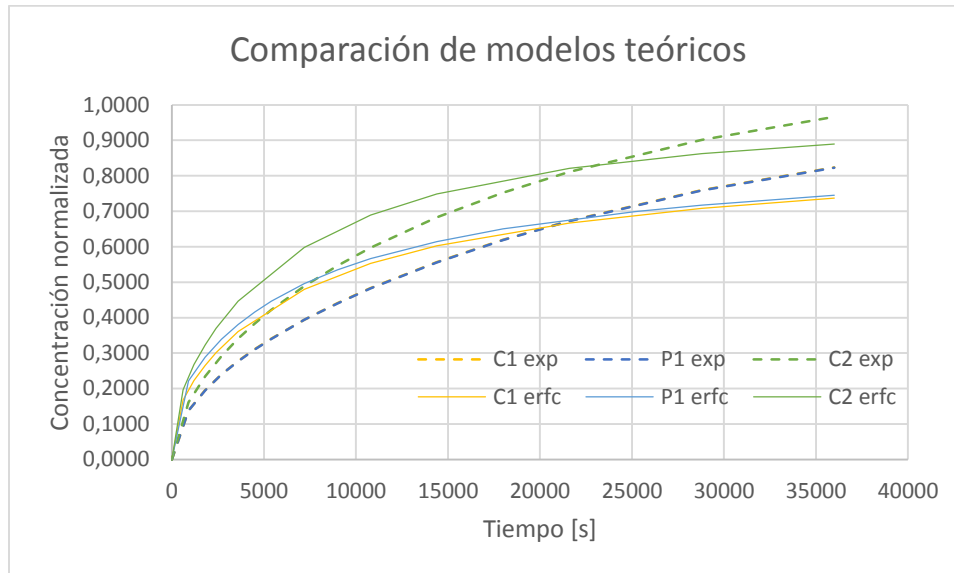


Figura 31 Comparación entre modelos teóricos.

Donde C1 corresponde a una perforación de 64 poros de 23[μm] de diámetro en un arreglo cuadrado, P1 corresponde a una perforación de 64 poros de 23[μm] de diámetro en un arreglo panal y C2 corresponde a una perforación de 64 de 600[μm] de diámetro en un arreglo cuadrado.

Ambos modelos representan el comportamiento del proceso, en el cual la máxima velocidad de transferencia se encuentra al inicio, debido al mayor gradiente, y luego decrece asintóticamente hacia la condición de equilibrio. En el modelo exponencial acoplado este fenómeno se muestra de manera más prolija, con menores cambios en la pendiente de la curva concentración versus tiempo, a diferencia del erfc acoplado que presenta mayor velocidad en un inicio, pero un cambio severo en la curvatura de la función, lo que hace que ambas funciones se intersecten para tiempos largos.

El modelo teórico identifica en ambos casos al tamaño de poro como la variable de mayor importancia en cuanto al efecto conseguido en la concentración por la perforación, lo cual se aprecia claramente en la Figura 31, donde C2 se encuentra por sobre las otras dos curvas. En contraste, las curvas C1 y P1 se encuentran prácticamente solapadas, por lo que el cambio en la distribución de la perforación no parece relevante desde el punto de vista teórico.

6.3 Resultado experimental.

Los resultados de concentración para los casos C1, P1 y C2 se grafican respecto a la línea base para observar en primera instancia si existe una diferencia entre estos. En la Figura 32 se aprecia que la mayoría de los datos se encuentran por sobre la línea de 45° que indica los valores obtenidos para la línea la base.

En el caso de C2 la totalidad de los puntos se encuentran por sobre la línea indicada, por lo tanto existe una diferencia notoria entre estos puntos experimentales y el caso sin perforación, lo cual cumple con lo pronosticado por los modelos teóricos. En cuanto a P1 y C1, sus valores se acercan a los obtenidos en la línea base, teniendo mayor distancia para los primeros puntos experimentales, lo que indica que puede existir una mayor velocidad en la transferencia de masa inicial.

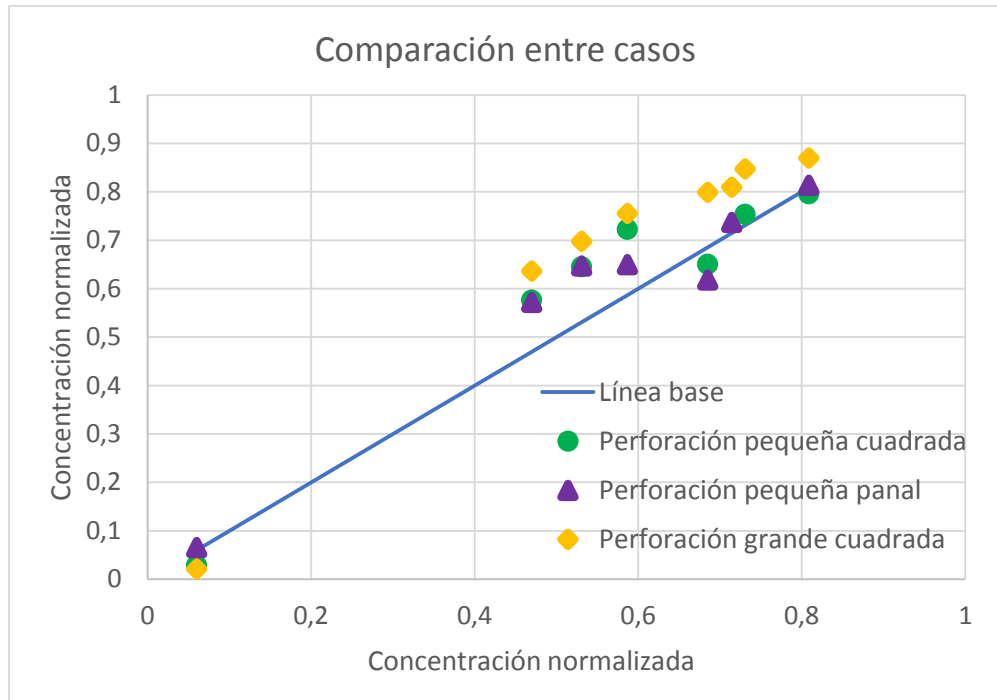


Figura 32 Comparación de puntos experimentales.

Los valores de concentración experimental se contrastan con el modelo exponencial acoplado, en primera instancia, evaluando cualitativa y cuantitativamente la similitud entre los datos.

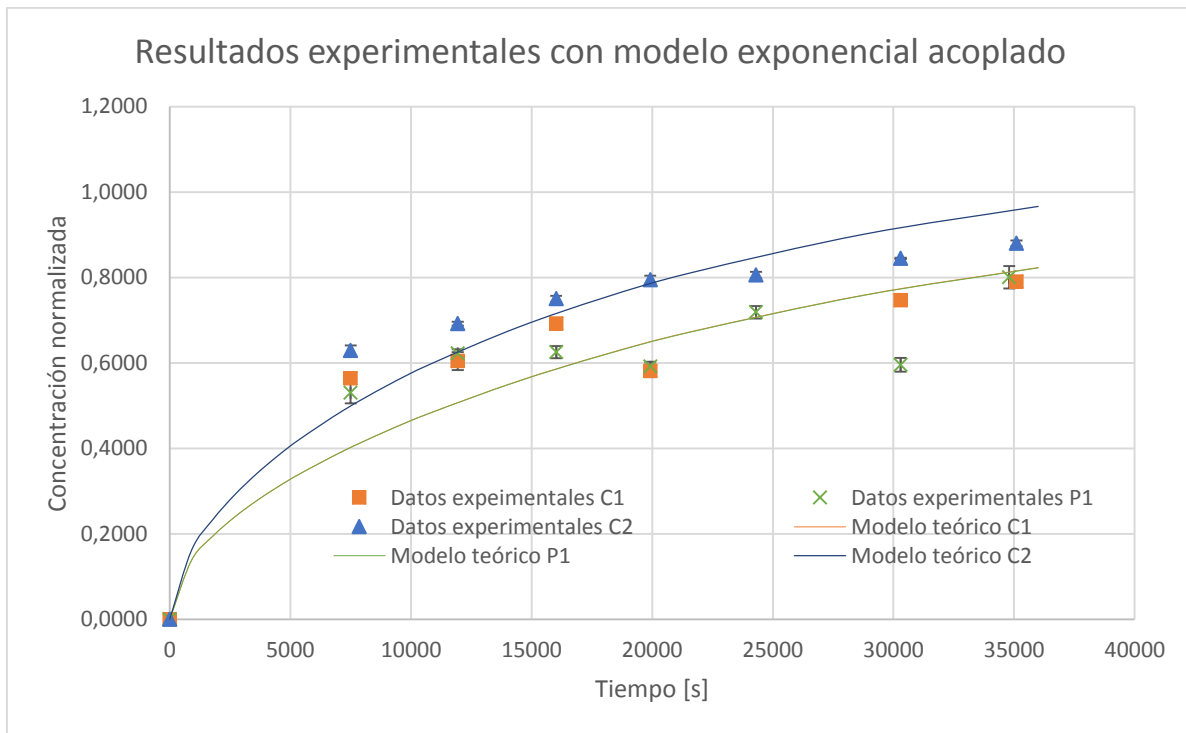


Figura 33 Modelo matemático exponencial acoplado en contraste de datos experimentales.

Se observa que el modelo teórico “cruza” los datos, teniendo la mayoría de los puntos experimentales por sobre la curva para tiempos menores a 20000[s] y por debajo de ésta para tiempos superiores, lo cual es un primer indicio de falta de ajuste.

Se obtienen los valores de R^2 y residuos para los tres casos:

Caso	R^2
C1	0,89496
P1	0,83800
C2	0,93738

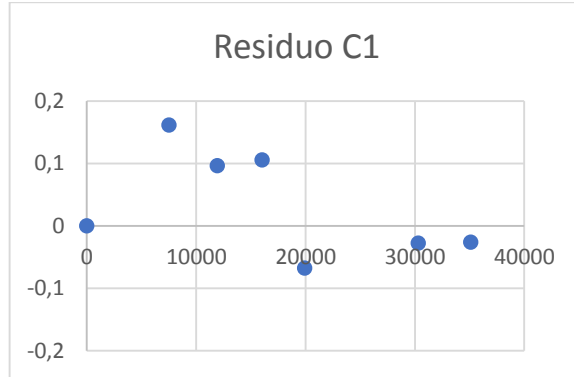


Figura 34 Residuos modelo exponencial acoplado caso C1

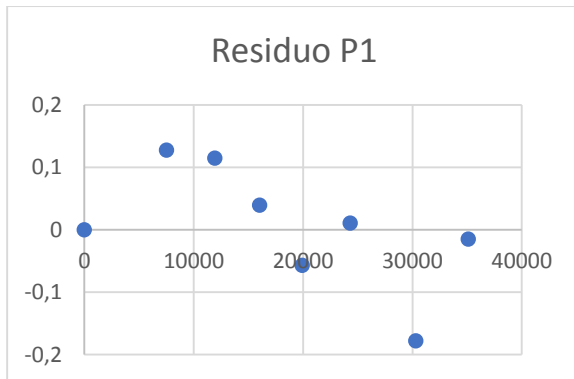


Figura 35 Residuos modelo exponencial acoplado caso P1.

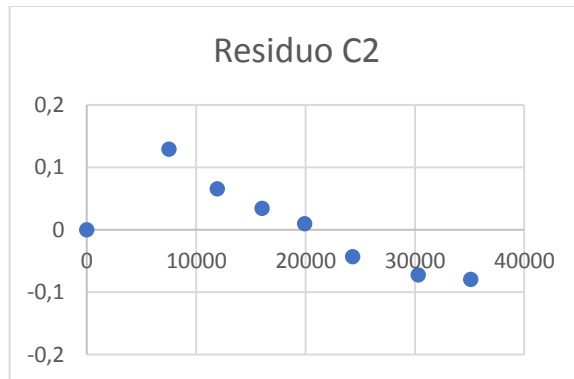


Figura 36 Residuos modelo exponencial acoplado caso C2.

Los valores de R^2 se encuentran por debajo de 0,9 para C1 y P1, lo que indica falta de precisión en la representación de los datos a través del modelo. Por otro lado, pese a que el valor de R^2 mejora para el caso C2, los residuos muestran una clara tendencia, acorde a lo observado en la Figura 33, donde se aprecia que el modelo cruza los datos.

Se analiza el ajuste del modelo erfc acoplado a los datos:

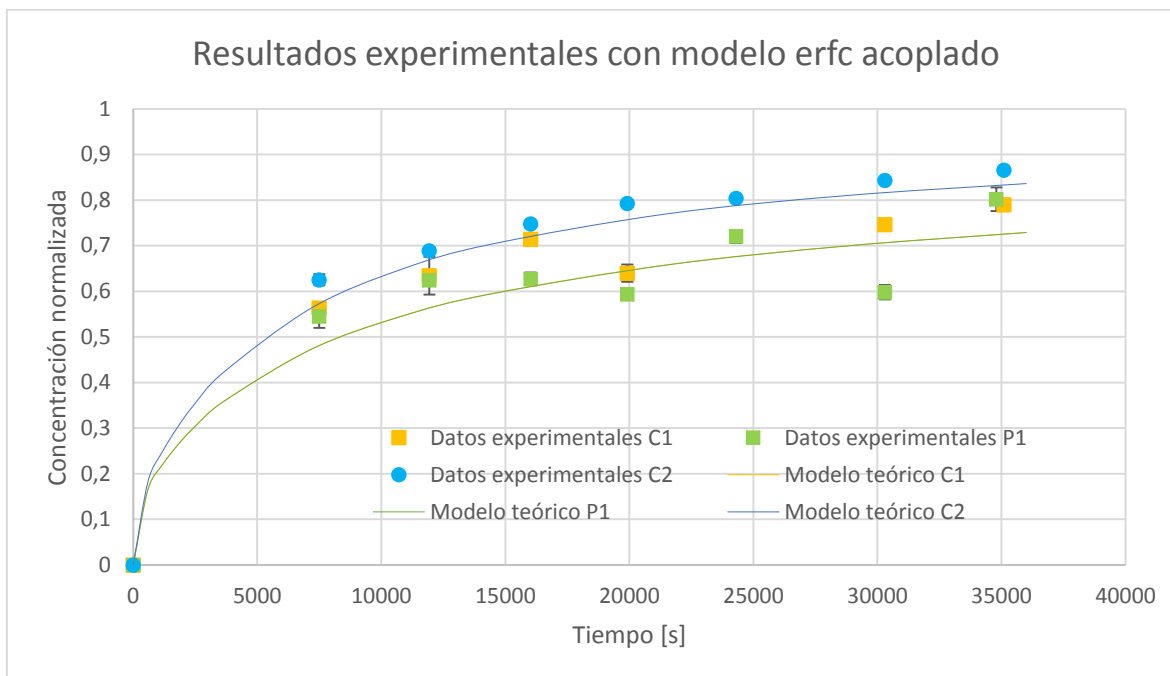


Figura 37 Contraste modelo *erfc* acoplado respecto datos experimentales.

De la Figura 37 se observa claramente que el modelo posee una forma similar a los datos, pero subestima el valor de la concentración, ya que las curvas se encuentran bajo los datos experimentales. Esto puede deberse a los parámetros seleccionados en la modelación teórica, donde el coeficiente de difusión de azúcar en manzana es un valor experimental, que presenta un rango de aceptación, y para este caso se utiliza simplemente el promedio, y por la selección del valor del coeficiente de difusión del azúcar en agua según aproximaciones teóricas.

Se obtienen los valores de R^2 y residuos para los tres casos:

Caso	R^2
C1	0,97628
P1	0,92854
C2	0,99709

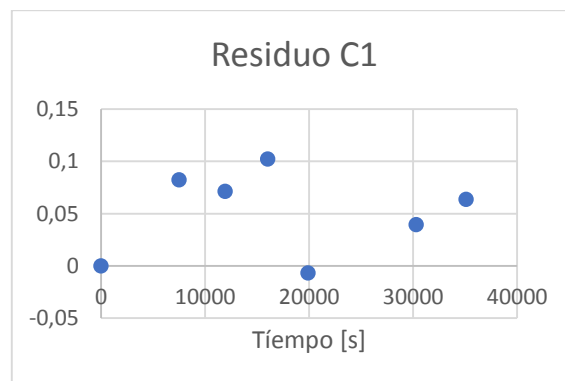


Figura 38 Residuos modelo *erfc* acoplado caso C1.

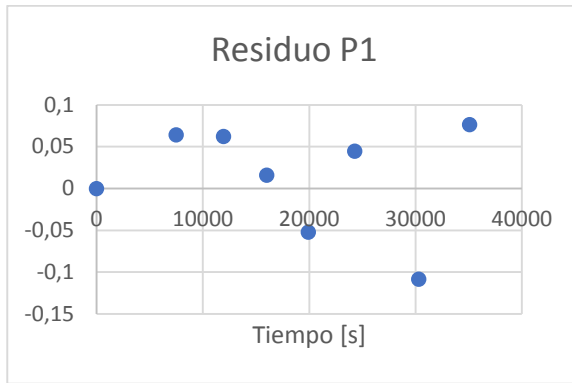


Figura 39 Residuos modelo *erfc* acoplado caso P1.

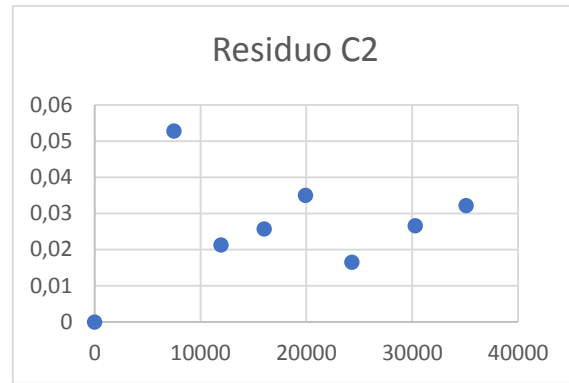


Figura 40 Residuos modelo *erfc* acoplado caso C2.

En los residuos se observa que sus valores son, en su mayoría, positivos, reafirmando la observación realizada a la Figura 37, pese a esto, se aprecia una distribución aleatoria, y los valores de R^2 se encuentran sobre 0,92 para todos los casos, por lo que se considera que el modelo matemático concuerda con el resultado experimental, por lo que puede ser utilizado para predecir el resultado del uso de la técnica en diferentes condiciones de perforación, como cantidad y tamaño de poros, que son variables seleccionadas por el usuario.

6.4 Ajuste de Modelos Simplificados.

Dado que la velocidad de un proceso difusivo se encuentra determinada por su coeficiente de difusión, se busca representar el aumento en la velocidad de transferencia neta obtenida por la perforación mediante un aumento en este parámetro único, ajustando los modelos exponencial (ecuación 5.3) y *erfc* (ecuación 5.8), de un solo parámetro, a los datos experimentales. Esto permite obtener un modelo simplificado para representar el resultado obtenido, además de poder realizar la comparación cuantitativa del efecto de la perforación, comparando el parámetro de ajuste ($Deff$) con el valor obtenido para la línea base.

Para el modelo exponencial se obtiene:

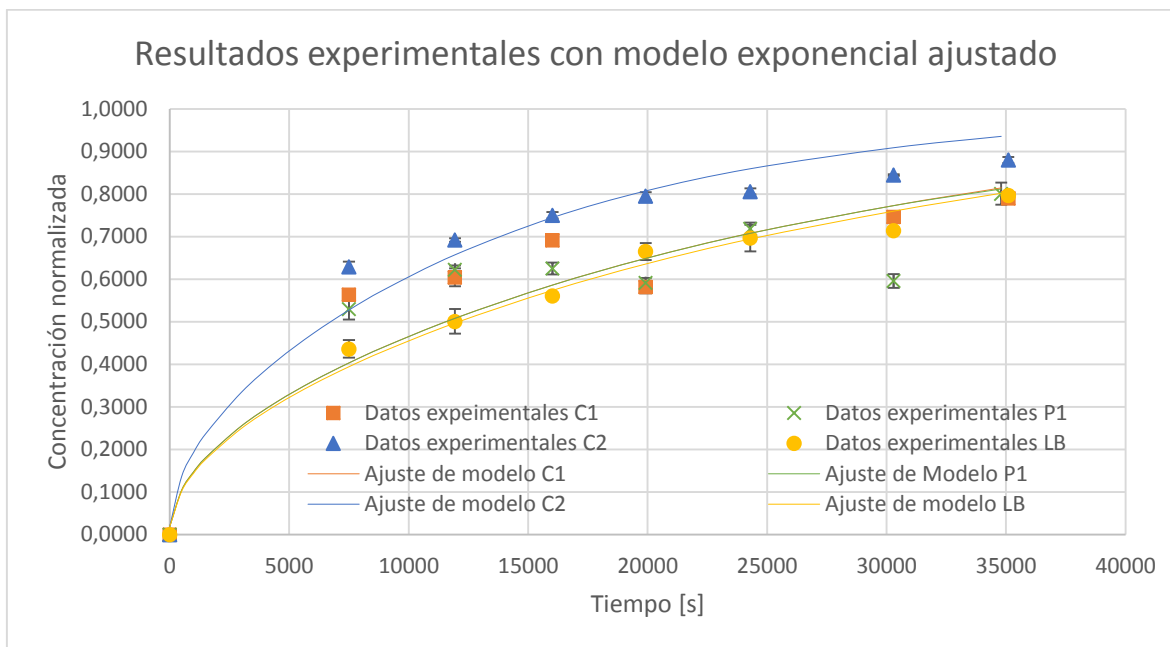


Figura 41 Ajuste de modelo exponencial a los datos experimentales.

Obteniendo los siguientes valores para el parámetro $Deff$

Tabla 9 Coeficiente de difusión efectivo, modelo exponencial.

	Coeficiente de Difusión efectivo ($Deff$) [m^2/s].	R^2
Línea base	$1,10E-10 \pm 8,07761E-12$	0,98798
Poros pequeño arreglo cuadrado	$1,15E-10 \pm 3,35847E-11$	0,80113
Poros pequeño arreglo panel	$1,149E-10 \pm 2,96788E-11$	0,83857
Poros grande arreglo cuadrado	$1,974E-10 \pm 3,15615E-11$	0,96182

La variabilidad es obtenida con un 95% de confianza, y se aprecia que es pequeña en comparación con el valor promedio del coeficiente $Deff$, permitiendo diferenciar el valor de C2 por sobre la línea base y los casos C1 y P1. Al ser estadísticamente superior, se comprueba la efectividad de la técnica de perforación láser en cuanto al aumento de la velocidad efectiva con que es llevada la transferencia de masa en el proceso de DO, siendo el parámetro fundamental para lograr un resultado exitoso el tamaño de poro, ya que únicamente se logra una diferencia para el caso de mayor tamaño de perforación.

En cuanto a la distribución, no existe evidencia estadística para decir que existe alguna diferencia, lo cual se aprecia al comparar los valores obtenidos para C1 y P1, lo que concuerda con los modelos matemáticos vistos anteriormente. Por otro lado, al comparar ambos casos con la línea base, se aprecia que una perforación muy pequeña, como la vista en dichos experimentos ($\delta = 23[\mu m]$), no genera un aumento importante en la velocidad del proceso.

Para el modelo erfc se obtiene:

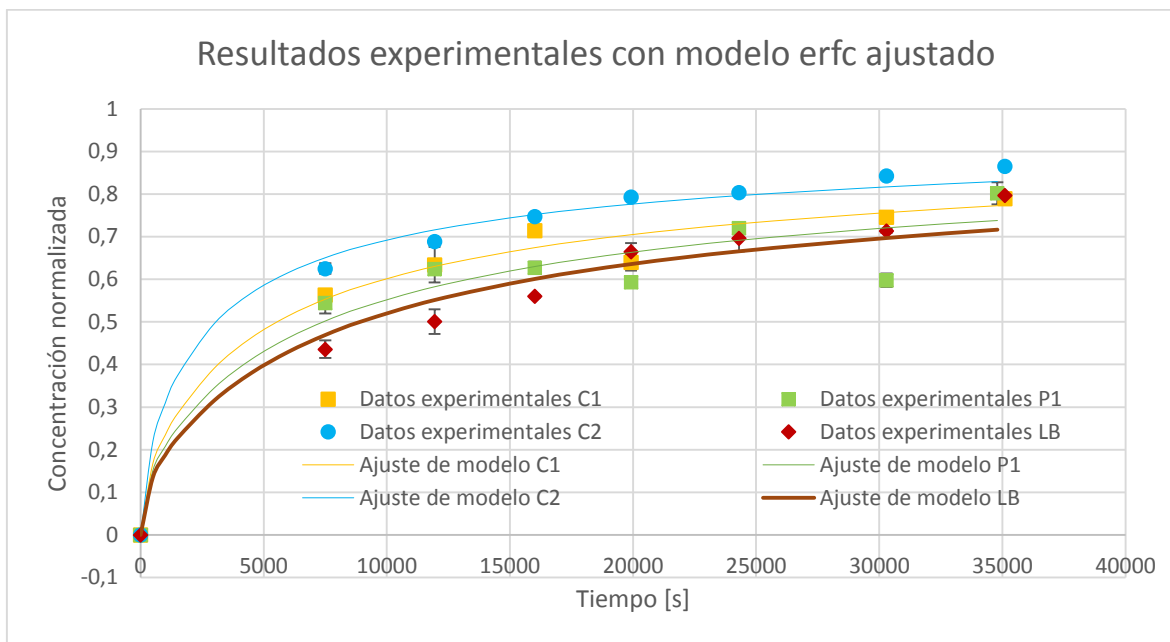


Figura 42 Ajuste de modelo erfc a los datos experimentales.

Obteniendo los siguientes valores para el parámetro $Deff$

Tabla 10 Coeficiente de difusión efectivo modelo erfc.

	Coeficiente de Difusión efectivo ($Deff$) [m^2/s].	R^2
Línea base	$1,74E-10 \pm 3,53932E-11$	0,96890
Poros pequeño arreglo cuadrado	$2,812E-10 \pm 4,37148E-11$	0,98440
Poros pequeño arreglo panel	$2,057E-10 \pm 6,26786E-11$	0,92956
Poros grande arreglo cuadrado	$5,198E-10 \pm 7,60752E-11$	0,99369

De los valores de $Deff$ expuestos se pueden realizar las mismas observaciones ya vistas en el ajuste de exponencial, pero se destacan los valores de R^2 obtenidos en este caso, que muestran una buena representación de los datos por el modelo, lo cual se puede observar de la Figura 42 donde existe coherencia entre el resultado experimental y la tendencia mostrada por el modelo, a diferencia de lo expuesto en la Figura 41, con el modelo exponencial.

Esto permite la representación de conjuntos de datos mediante el modelo simplificado de un parámetro, pero no permite la proyección de la técnica para condiciones diferentes de perforación, para lo cual se debe utilizar el modelo matemático ya visto.

6.5 Ajuste de Modelo Anómalo.

Como alternativa al modelo 5.12 presentado para cuantificar el efecto de la perforación, se utiliza el modelo anómalo de dos parámetros (ecuación 5.5), el cual considera en su fenomenología los casos de difusión aumentada por diferentes motivos que no pueden ser representados en el coeficiente de difusión.

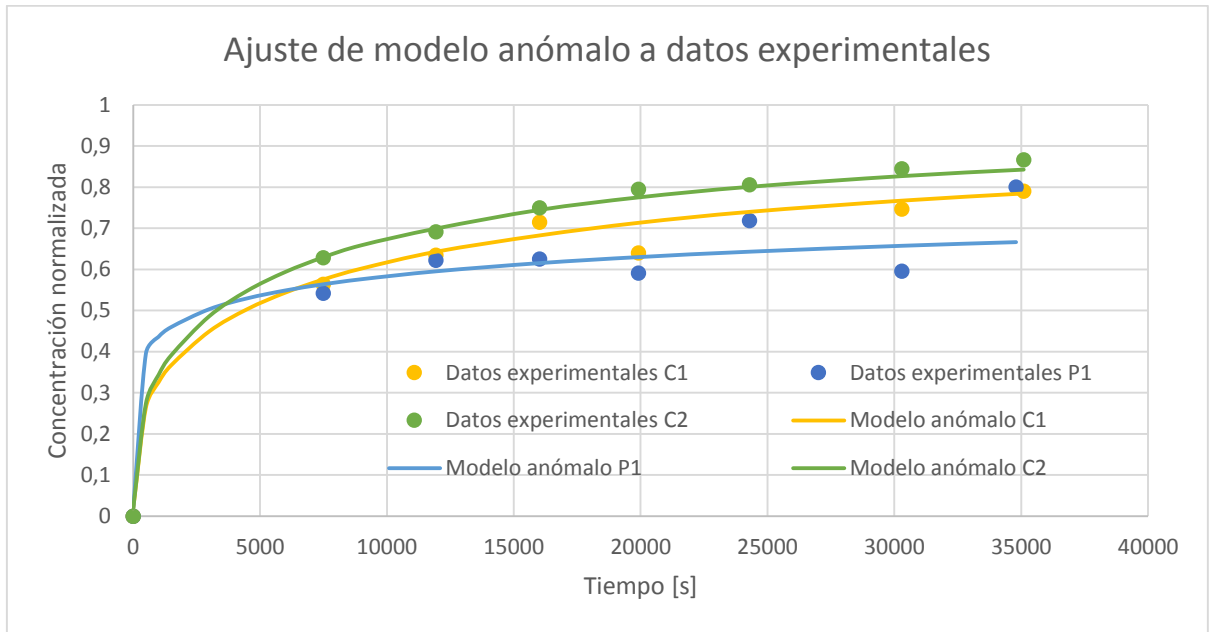


Figura 43 Ajuste modelo anómalo a datos experimentales.

Los parámetros de ajuste obtenidos corresponden a:

Tabla 11 Coeficiente de difusión anómalo y grado de anomalía alfa.

	$D[m^2/s^\alpha]$	α	R^2
C1	9,136E-09	0,6	0,98595259
P1	1,45E-07	0,3	0,92802172
C2	7,1525E-09	0,65	0,99734548

En cuanto a la calidad del ajuste, reflejada en el parámetro R^2 , se aprecia que es similar a la observada con el modelo erfc. Este valor es obtenido mediante el ajuste de dos parámetros, por lo que se debe hacer una corrección para poder realizar la comparación con los valores obtenidos para modelos de un parámetro.

$$\hat{R}^2 = 1 - (1 - R^2) \cdot \frac{n - 1}{n - p}$$

Siendo $\hat{R}^2$ el coeficiente de determinación corregido, n la cantidad de datos utilizados en el modelo y p la cantidad de parámetros. Se obtiene para C1 un valor de 0,9831, para P1 un valor de 0,9160 y para C3 un valor de 0,9969, lo cual demuestra que la mayor similitud se encuentra para el modelo erfc.

Por otro lado, el coeficiente de difusión cambia las unidades en las que se encontraba expresado, por lo que los valores obtenidos no pueden ser comparados con valores bibliográficos o con los valores obtenidos experimentalmente con los modelos anteriores.

El coeficiente α debiese representar el aumento en la velocidad de transferencia de masa, ya que se encarga de cambiar la curvatura de la función, pero en este caso realiza el cambio contrario, aplanando el perfil de la curva que se encuentra inicialmente elevada por el valor del coeficiente D, asemejando la forma del modelo erfc. Esto concuerda con lo visto anteriormente al contrastar la forma de los datos con la forma de los modelos, donde el modelo exponencial cruza los datos indicando una clara falta de ajuste.

En los residuos se observa aleatoriedad, mostrando que el modelo de dos parámetros concuerda matemáticamente con los datos experimentales.

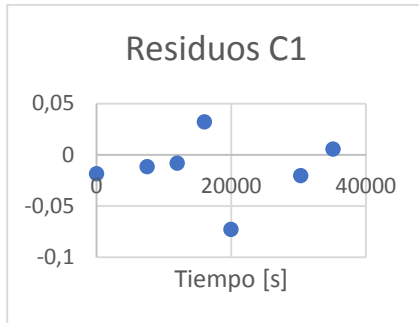


Figura 44 Residuos modelo anómalo C1.

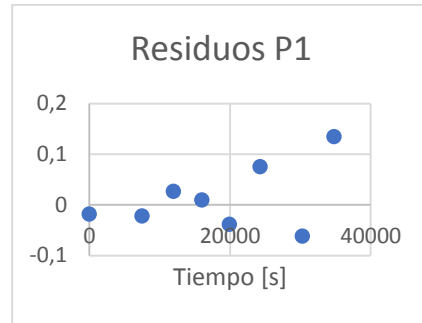


Figura 45 Residuos modelo anómalo P1.

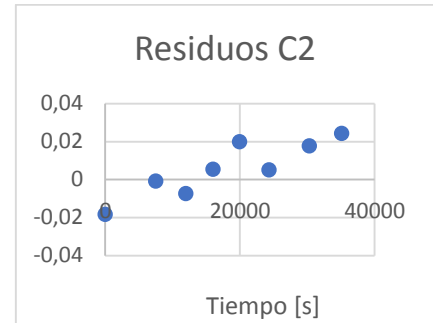


Figura 46 Residuos modelo anómalo C2.

6.6 Humedad

Se muestran los valores de humedad obtenidos experimentalmente en P/P:

Tabla 12 Humedad en el tiempo tiempos para los distintos casos de estudio

Tiempo [min]	LB	C1	P1	C2
0	0,85 ± 0,005	0,85 ± 0,005	0,83 ± 0,010	0,84 ± 0,005
125	0,60 ± 0,009	0,60 ± 0,009	0,62 ± 0,008	0,53 ± 0,008
199	0,56 ± 0,015	0,56 ± 0,015	0,60 ± 0,005	0,50 ± 0,006
267	0,53 ± 0,009	0,53 ± 0,009	0,56 ± 0,001	0,49 ± 0,003
332	0,51 ± 0,007	0,51 ± 0,007	0,57 ± 0,014	0,48 ± 0,004
405	0,51 ± 0,004	0,51 ± 0,004	0,54 ± 0,015	0,47 ± 0,009
505	0,49 ± 0,011	0,49 ± 0,011	0,54 ± 0,014	0,46 ± 0,007
585	0,48 ± 0,007	0,48 ± 0,007	0,52 ± 0,028	0,45 ± 0,007

Se aprecia que únicamente para C2 se nota una disminución en el contenido de humedad final respecto a la Línea base, notando que la mayor reducción se encuentra para tiempos cortos. Este resultado es coherente con lo esperado teóricamente, ya que como se mencionó anteriormente, la DO considera tanto la difusión de azúcar al interior de la fruta como la salida de agua, por lo que el aumento en la velocidad de transferencia de masa se realiza en ambos sentidos.

6.7 Efectividad potencial de la técnica

A partir del modelo matemático erfc acoplado, ya validado, se puede proyectar el resultado a obtener con el uso de la técnica para diferentes condiciones de perforación. Es así como se decide

sensibilizar la efectividad potencial de la perforación láser según la cantidad de perforaciones a realizar (Figura 47), considerando una distribución cuadrada y un tamaño de poro de 600[μm].

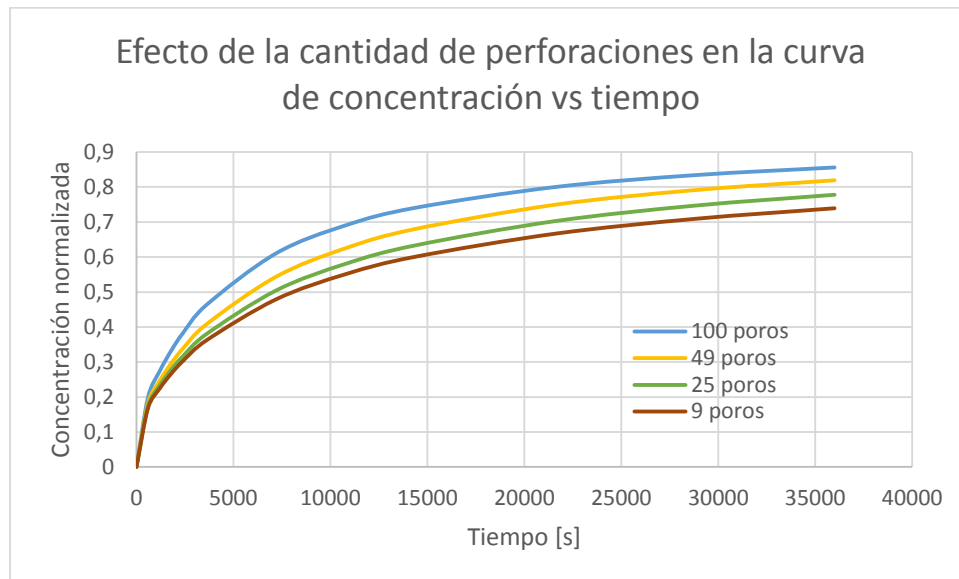


Figura 47 Efecto del número de perforación en el tiempo de procesamiento tamaño de poro:600 [μm].

Se observa la Figura 47 que se requiere de un tiempo cada vez menor para alcanzar una concentración fija al aumentar la cantidad de perforaciones en la manzana, reduciendo desde un tiempo de 265[min] requeridos para alcanzar una concentración normalizada de 0,6 sin perforaciones, a 160 [min] requeridos para alcanzar la misma concentración con 49 poros (reducción del 39,6% del tiempo de proceso) y 120[min] requeridos en el caso con 100 poros (reducción del 54,7% del tiempo de proceso).

De igual forma se analiza la relevancia del tamaño de perforación en la reducción de los tiempos de procesos, lo cual se observa en la Figura 48 la cual muestra el tiempo requerido para alcanzar una concentración normalizada determinada, considerando 64 perforaciones de tamaño variable en una distribución cuadrada, obteniendo que la técnica siempre logra mejores resultados al considerar perforaciones de mayor tamaño, y que la efectividad de la técnica en la reducción de los tiempos de proceso mejora al considerar concentraciones normalizadas superiores, dado que el aumento en velocidad con que es llevado a cabo el proceso es sostenido, separando horizontalmente cada vez más las curvas de concentración vs tiempo características a medida que transcurre el proceso de DO.

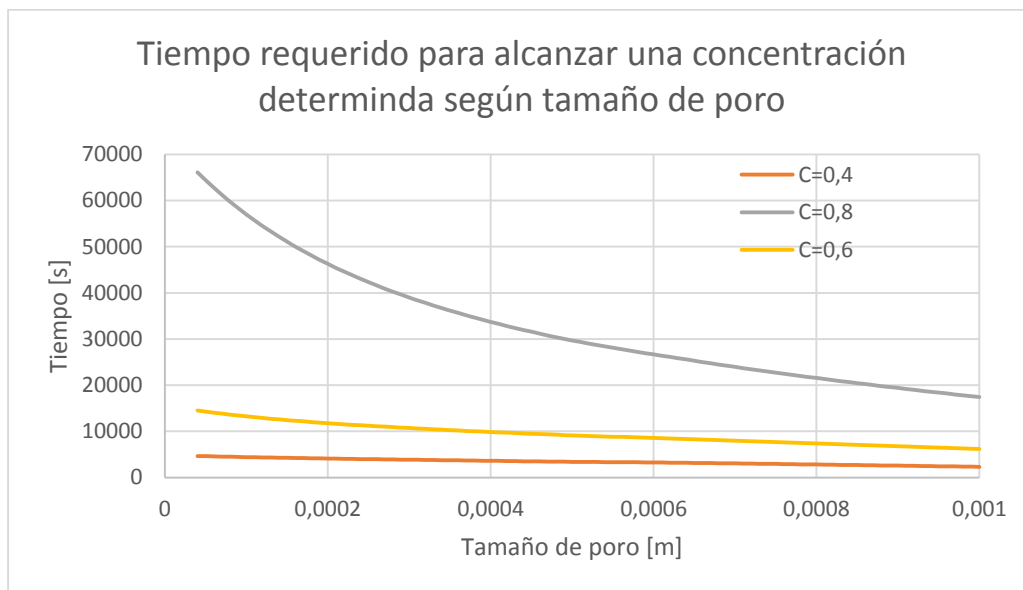


Figura 48 Tiempo requerido para alcanzar una concentración determinada con diferentes tamaños de poro.

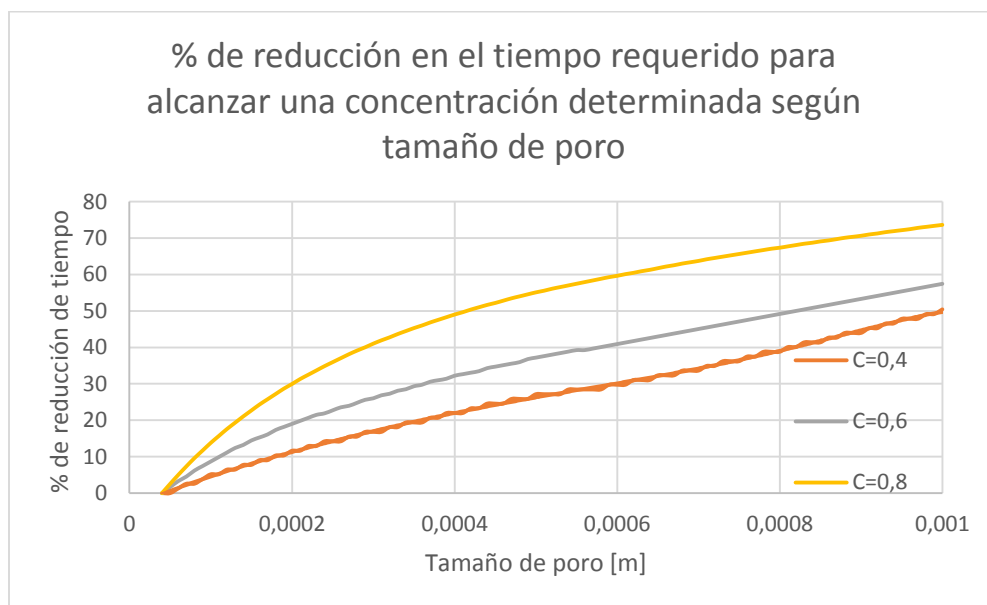


Figura 49 Reducción % de tiempo requerido para alcanzar una concentración determinada.

En la Figura 49 se observa que se puede obtener una reducción por sobre un 70% del tiempo de proceso al considerar un tamaño de perforación de 1[mm] y una concentración normalizada de 0,8, resultado que puede mejorar al considerar el resultado obtenido del análisis del efecto de la cantidad de perforaciones.

Al contrastar el resultado obtenido con el experimento realizado, se aprecia que para una concentración normalizada de 0,6, se requiere de un tiempo de 265[min] en el caso sin perforaciones, un tiempo de 245[min] para C1 y P1, mientras que para C2 se requiere de un tiempo de 140[min], demostrándose nuevamente la sensibilidad de la técnica al tamaño de la perforación y la poca relevancia que presenta teórica y experimentalmente la distribución de ésta.

7. Discusión

El proceso de deshidratación osmótica es un proceso de transferencia de masa, que se encuentra limitado por la baja velocidad característica de los procesos difusivos. Al crear nuevos canales para la difusión de soluto a través de la matriz celular porosa característica de los organismos vegetales a partir de perforación láser se obtiene un aumento efectivo en la velocidad con que es llevado a cabo este proceso.

Este aumento observado se atribuye a la creación de flujos bidireccionales en el interior de la lámina de manzana, mediante la perforación transversal de estas. Esto acota las distancias del flujo difusivo, lo que genera un aumento acelerado de la concentración en etapas inicial, que es sostenido en el tiempo debido al aumento de área de contacto efectiva entre la solución y la muestra.

El aumento de área puede ser cuantificado a partir de la aproximación geométrica de las perforaciones, obteniendo un 1% de aumento al considerar 64 perforaciones de 0,023[mm] de diámetro (Caso C1) y un 20% más de área disponible al considerar 64 perforaciones de 0,6[mm] de diámetro (Caso C2).

Al considerar poros muy pequeños la concentración interior de éstos decae de manera más notoria, lo que hace que la propagación del perfil bidireccional se reduzca en contraste con las perforaciones de mayor tamaño, dado que aumenta la razón entre el área disponible para el ingreso de soluto respecto al área de salida en contacto con la manzana.

Crear una zona de contacto directo con la solución a lo largo de la manzana, permite que la solución concentrada difunda directamente hacia las zonas de menor acceso en el caso sin perforación, las cuales son las causantes de los altos tiempos de proceso requerido, ya que el movimiento difusivo en el interior de la manzana presenta bajas velocidades, por lo que reducir la distancia del frente difusivo reduce el tiempo requerido en el proceso en general.

La reducción del tiempo obtenida al aumentar el tamaño de la perforación, y en la aplicación de la técnica en general, mejora al considerar concentraciones objetivo superiores, es así como es posible conseguir una reducción del tiempo de 73,6% al considerar una concentración normalizada objetivo de 0,8 con una muestra con 64 perforaciones de 1[mm] de diámetro en una distribución cuadrada, respecto a un 57,4% obtenido en las mismas condiciones, al considerar una concentración normalizada de 0,6. Esto se debe a la forma propia de la curva de concentración vs tiempo del proceso de DO, la cual aumenta rápidamente en tiempos cortos y se estabiliza en tiempos largos teniendo una velocidad de crecimiento menor, lo que hace que un aumento importante en la entrada de soluto al inicio del experimento aleje las curvas horizontalmente de forma más notoria en tiempos largos.

Dado que en el proceso de DO se encuentran involucrados más de un componente en la transferencia de materia, se observa numéricamente la salida de agua del alimento a partir de la medición de humedad, obteniendo experimentalmente que la velocidad de salida de agua aumenta conjuntamente con el aumento de la entrada de soluto.

Esto indica la posibilidad de proyección de la técnica de perforación láser para el aumento en la velocidad de transferencia de masa de otros componentes, como puede ser el enriquecimiento activo de alimentos mediante la incorporación de solutos de valor en procesos de DO, la salida

acelerada de agua para otros procesos de secado como el secado por aire caliente o la liofilización, como también puede utilizarse para la entrada rápida de soluto en procesos de salazón o cualquier proceso que involucre difusión de componentes en general.

Por otro lado, dado que la posibilidad de reducir el tiempo de proceso mediante la aplicación de perforaciones se encuentra determinado por el área de perforación (número y el diámetro de las perforaciones), es necesario considerar que existe una pérdida de masa inherente a la aplicación de esta técnica, por lo que se requiere de un balance económico para determinar el óptimo en cuanto a la reducción de tiempo de proceso y la cantidad de producto a obtener por lote.

Las posibilidades de reducción de tiempo en el proceso de DO aumentan al considerar el uso conjunto de las tecnologías aledañas a la perforación láser para lograr este objetivo, como son el vacío pulsado o campos eléctricos en el proceso, para lo cual se requiere de los estudios correspondientes para cada caso.

Otra posibilidad de análisis que puede mejorar la aplicación de la técnica es el uso de perforaciones de diferente profundidad, para lo cual se requiere de un modelo matemático que considere la difusión en tres dimensiones para el material alimenticio, permitiendo analizar el efecto de esta última variable de perforación.

8. Conclusiones

A partir de la modelación teórica y la validación experimental de los resultados se verifica la efectividad de la técnica de perforación láser como pretratamiento a la DO de manzana Granny Smith, logrando aumentar la velocidad efectiva con que es llevado a cabo este proceso.

Este aumento efectivo se puede observar experimentalmente mediante el ajuste de modelos simplificados, donde el coeficiente de difusión efectivo representa la velocidad con que es llevado el proceso de transferencia de masa. Al aplicar la técnica se consiguió un aumento de este parámetro desde $1,74 \pm 0,354 \cdot 10^{-10} [m^2/s]$, para el caso sin perforación, a un valor de $5,198 \pm 0,761 \cdot 10^{-10} [m^2/s]$ para la muestra perforada con 64 poros de $600[\mu m]$ de diámetro en una distribución cuadrada, utilizando el modelo erfc, lo que equivale a un aumento aproximado del 300% en el valor de este parámetro.

Desde el punto de vista teórico, la efectividad de la técnica se puede cuantificar mediante el cálculo del tiempo requerido para alcanzar una concentración determinada como resultado del proceso. Al realizar dicho cálculo para una concentración normalizada de 0,65, se aprecia que se logra disminuir el tiempo requerido desde 265[*min*], para el caso sin perforación, a un valor de 140[*min*] considerando la muestra perforada con 64 poros de $600[\mu m]$ de diámetro en una distribución cuadrada, lo que equivale a una reducción del 47,2% del tiempo de proceso.

Los resultados teóricos se validan tras el contraste de los valores experimentales con dos modelos matemáticos derivados a partir de la Ley de Fick, obteniendo para el modelo exponencial acoplado valores de R^2 en un rango de 0,83 a 0,94 y residuos con una posible correlación, que indican falta de ajuste, mientras que para el modelo erfc acoplado se obtienen valores de R^2 que se encuentran en un rango de 0,92 a 1, indicando una alta similitud entre los datos experimentales y el modelo, por lo que se valida esta solución matemática para la evaluación teórica de la aplicación de la técnica.

Por otro lado, se utilizan ambos modelos matemáticos junto con un modelo anómalo para representar los set de datos obtenidos experimentales, obteniéndose nuevamente que el modelo matemático erfc representa de mejor forma los datos, teniendo valores de R^2 en un rango de 0,92 a 1, en contraste con el modelo exponencial que presenta valores de R^2 entre 0,8 y 0,99. Para el modelo anómalo se obtienen valores de R^2 similares a los obtenidos mediante el ajuste del modelo erfc en cuestión, pero, dado que requiere del ajuste de dos parámetros en una ecuación no lineal, se prefiere el uso del modelo erfc por su sencillez.

A partir del modelo erfc acoplado se analizan las variables de mayor incidencia para el uso de la técnica, determinándose que la cantidad y tamaño de las perforaciones son los parámetros de mayor relevancia, logrando reducir el tiempo requerido para alcanzar una concentración normalizada de 0,6 por sobre un 50% utilizando 100 perforaciones de $0,6[mm]$ de diámetro o 64 perforaciones de $1[mm]$ de diámetro. Por otro lado, la distribución de la perforación no genera cambios significativos teóricamente, lo cual concuerda con el resultado experimental obtenido.

9. Referencias

- AGRAWAL, O. P. (2002). Solution for a Fractional Diffusion-Wave Equation Defined in a Bounded Domain. *Nonlinear Dynamics*, 145–155.
- ANSYS. (2019). *Página oficial del software*. Obtenido de <https://www.ansys.com/>
- Baez, J. (2002). *ESTUDIO DEL PROCESO DIFUSIVO DURANTE EL SECADO ISOTÉRMICO PARA LA SELECCIÓN ADECUADA DE LOS MATERIALES DE PARED PARA LA MICROENCAPSULACIÓN*. Mexico D.F.: Universidad Autónoma Metropolitana.
- Bell, D. (2006). *Determining cost-effective CO2 laser cutting*. Obtenido de Industrial Laser Solution: <http://www.optoiq.com/index.html>
- Bilanski, W., & Ferraz, A. (Diciembre de 1991). Processing agricultural materials with a CO2 laser: a liner model [presentation]. Chicago: International Winter Meeting.
- CAFI. (2019). *Cámara Argentina de Fruticultores Integrados*. Obtenido de Mercado mundial de la manzana: <http://www.cafi.org.ar/mercado-mundial-de-la-manzana/>
- Ceballos, C. (2008). DEMANDA SOSTENIDA DE FRUTAS EN RUSIA. *Rio Negro*. Obtenido de <http://www1.rionegro.com.ar/diario/tools/imprimir.php?id=16335>
- Cerón-Carrillo, T., Palou, E., & López-Malo, A. (2010). Pulsos Eléctricos: Fundamentos y aplicaciones en alimentos. *Departamento de Ingeniería Química, Alimentos y Ambiental. Universidad de las Américas*, 9-26.
- Chen, M., Wang, Y., & W.T., H. (2009). Finite element analysis and verification of laser marking on eggshell. *J Mater Process Technol*.
- Choi, H., & Li, X. (2006). Experimental study of laser-cheese interaction for making of thin cheese slices with complex shapes. *J Food Eng*.
- Cocina Solar. (2018). *La actividad de agua en los alimentos*. Obtenido de <https://gastronomiasolar.com/actividad-de-agua-alimentos/?fbclid=IwAR0gP-hEpgTaFV5yNpKiDwr3jYWr8yqfXRIf0q185IfWla4XsjRqeY7ggE>
- Corrêa, J. L., Pereira, L. M., Vieira, G. S., & Hubinger, M. D. (2010). Mass transfer kinetics of pulsed vacuum osmotic dehydration of guavas. *Journal of Food Engineering*, 96(4), 498–504.
- Crank, J. (1975). *THE MATHEMATICS OF DIFFUSION*. England: Oxford University Press.
- Creative Signatures. (2019). *Principales tipos de manzanas*. Recuperado el 28 de 8 de 2019, de <http://www.creativesignatures.com/blog/manzanas/>
- Dalla Rosa, M., & Giroux, F. (Agosto de 2001). Osmotic treatments (OT) and problems related to the solution management. *Journal of Food Engineering*, 223-236.
- Desrosier, N. W. (1975). *Conservación de Alimentos*. Mexico: Grupo Editorial Patria.
- ELAGRO. (10 de 08 de 2018). *EXPORTACIONES DE MANZANAS CHILENAS SUPERAN LOS ENVÍOS DE UVA DE MESA EN TEMPORADA 2017-2018*. Obtenido de

http://elagro.radioagricultura.cl/2018/10/10/exportaciones-manzanas-chilenas/?fbclid=IwAR1YnZs568GqO_nhnTXMmUIBL2RJLcVaFAdhu6zlkddYul1P5kQ5LPYZqrs

- Etzeberria, E., W.M., M., & D., A. (2006). Anatomical and morphological characteristics of laser etching depressions for fruit labeling. *Horttechnology* , 527-532.
- Fabiano, A., & Rodrigues, N. F. (2008). Application of Ultrasound and Ultrasound-Assisted Osmotic Dehydration in Drying of Fruits. *Drying Technology*, 1509-1516. doi:10.1080/07373930802412256
- Ferraz, A. C., Mittal, G. S., Bilanski, W. K., & Abdullah, H. A. (2007). Mathematical modeling of laser based potato cutting and peeling. *BioSystems*, 602–613.
- Fuente-Blanco, S., & otros. (2006). Food drying process by power ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 523–527.
- Fujimaru, T. (2010). *Experimental Investigation of Carbon Dioxide (CO₂) Laser Perforation as a Potential Skin Pretreatment for Sugar Infusion Process of Frozen Blueberries*. Oregon: Oregon State University .
- Fujimaru, T., Ling, Q., & Morrissey, M. T. (2012). *Experimental Investigation of Carbon Dioxide (CO₂) Laser Perforation as a Potential Skin Pretreatment for Sugar Infusion Process of Frozen Blueberries*. Oregon: Oregon State University.
- García, A. H., & Burgos, M. d. (s.f.). *LACTALIS PULEVA S.L.* Recuperado el 05 de 09 de 2019, de <https://www.lechepuleva.es/aprende-a-cuidarte/tu-alimentacion-de-la-a-z/m/manzana>
- Geankoplis, C. J. (1999). *PROCESOS DE TRANSPORTE Y OPERACIONES UNITARIAS*. MEXICO: COMPAÑIA EDITORIAL CONTINENTAL.
- GIRALDO-ZUNIGA et. al., A. D. (2010). Datos experimentales de la cinética del secado y del modelo matemático para pulpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) en rodajas. *Food Science and Technology*, 30(1), 179-182. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612010000100027>
- Grabowski, S., & otros. (2007). Kinetics and Quality Aspects of Canadian Blueberries and Cranberries Dried by Osmo-Convective Method. *Drying Technol*, 367-374.
- HAUBOLD, H., MATHAI, A., & SAXENA, R. (2011). MITTAG-LEFFLER FUNCTIONS AND THEIR APPLICATIONS. *Journal of Applied Mathematics*. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.1155/2011/298628>
- Interempresas.net. (13 de 07 de 2015). *El mercado de frutas y hortalizas en Alemania, un referente para España*. Obtenido de <http://www.interempresas.net/Horticola/Articulos/141737-El-mercado-de-frutas-y-hortalizas-en-Alemania-un-referente-para-Espana.html>
- Jaques, A., Berraza, M. B., & Lacombe, J. (30 de Septiembre de 2014). The Impact of Variable Measurement Spacing in Concentration Profiles Used in Diffusion Experiments. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 36(1), 22-27. doi:10.1007/s11669-014-0347-1

- Martines, E., & Lira, L. (Octubre de 2010). Análisis y aplicación de las expresiones del contenido de humedad en sólidos. *Simposio de Meteorología*.
- Mehrer, H. (2007). *Diffusion iin Solids*. Germany: Springer.
- Ozdemir, M., & Sadikoglu, H. (1998). A new and emerging technology: laser-induced surface modification of polymers. *Trends Food Sci Technol*, 159-167.
- Ozen Engineering and ANSYS. (2019). *ANSYS FLUENT Flow Modeling Software*. Obtenido de https://www.ozeninc.com/products/fluid-dynamics/ansys-fluent/?fbclid=IwAR3kx_mD4N566vEnComKzCot5ZdEv-QKW8G2UaHer-NU-g2kVJLqebz77B4
- Pan, Y., Zhao, L., Zhang, Y., Chen, G., & Mujumdar, A. S. (2003). *Osmotic Dehydration Pretreatment in Drying of Fruits and Vegetables*. DRY TECHNOL. 21. 1101-1114. 10.1081/DRT-120021877. .
- Panadés-Ambrosio, G., Treto-Cárdenas, O., Fernández-Torres, C., Castro, D., & Villavicencio, M. N. (1996). Pulse vacuum osmotic dehydration of guava. *Food Science and Technology International*, 301-306. doi:10.1177/108201329600200503
- Parzanese, M. (s.f.). *Deshidratación Osmótica*. Recuperado el 05 de Noviembre de 2019, de Alimentos Argentinos: www.alimentosargentinos.gob.ar
- Pineda, D. (16 de Septiembre de 2014). *CALENTAMIENTO OHMICO DE LOS ALIMENTOS*. Obtenido de Dirección de Innovación y Calidad: <http://www.innovacion.gob.sv/inventa/attachments/article/6544/CALENTAMIENTO>
- Ponting, J. (1973). Osmotic dehydration of fruits, recent modifications and applications. *Process Biochemistry*, 18-20.
- Powell, J. (1998). *CO2 laser cutting* (Segunda ed.). London: Springer-Verlag.
- Ramirez, C., Troncoso, E., Muñoz, J., & Aguilera, J. (2011). Effect of microstructure of pre-treated apple slices on the kinetics of water loss during air drying. *Journal Food Engineering*, 253-261.
- RASTOGI, N. K., & NIRANJAN, K. (1998). Enhanced Mass Transfer During Osmotic Dehydration of High Pressure Treated Pineapple. *Journal of Food Science*, 63(3), 508-511.
- Rastogi, N., Raghavarao, K., Niranjana, K., & Knorr, D. (2002). Recent developments in osmotic dehydration: methods to enhance mass transfer. *Trends in Food Science & Technology*(13), 48-59.
- Redagícola Chile. (08 de 2017). *Manzana, un mercado de alta competitividad y complejidad*. Obtenido de <http://www.redagricola.com/cl/un-mercado-de-alta-competitividad-y-complejidad/?fbclid=IwAR3XtDQcAPmQNJmaz7UAxLFn2m3Czho0GzxpUzXNsy8dBNoolySn-TNzBgA>
- Santacruz López, Y. A. (2004). *Impregnación de lactobacillus en productos de manzana*. México: Universidad de las Américas Puebla.

- Seader, Henley, & Roper. (2011). *Separation Process Principles*. EEUU: Wiley.
- Shalhav, A., Wallach-Kapon, R., Akselrod, S., & A., K. (1996). Laser irradiation of biological issue through water as a means of reducing thermal damage. *Lasers Surg Med* , 407- 412.
- Shi, X. Q., Fito, P., & Chiralt, A. (1995). Influence of vacuum treatment on mass transfer during osmotic dehydration of fruits. *Food Research International*, 28(5), 445-454.
- Simal, S., Benedito, J., Sanchez, E., & Rosello, C. (1998). Use of ultrasound to increase mass transport rate during osmotic dehydration. *Journal of Food Engineering*(36), 323–336.
- Simpson, R. (27 de Mayo de 2015). Diffusion mechanisms during the osmotic dehydration of Granny Smith apples subjected to a moderate electric field. *Journal of Food Engineering*, 204-211.
- Simspon, R., & otros. (2018). Application of a moderate electric field for the potential acceleration of the salting process of Atlantic salmon (*Salmo salar*). *J Food Process Eng*. doi:10.1111/jfpe.12846
- Sood, P., Ference, C., Narciso, J., & Etxeberria, E. (2009). Laser etching: a novel technology to label Florida grapefruits. *Horttechnology*, 504-510.
- Stanley, D., & Aguilera, J. (1999). *Microstructural Principles of Food Processing and Engineering*. An Aspen Publication.
- Stojanovic, J., & L.Silva, J. (2007). Influence of osmotic concentration, continuous high frequency ultrasound and dehydration on antioxidants, colour and chemical properties of rabbiteye blueberries. *Food Chemistry*, 101(3), 898-906.
- SYNRAD. (2012). *WinMarkPro Laser Marking Software*. Mukilteo.
- SYNRAD. (2019). *High Performance CO2 Lasers*. Obtenido de <http://www.synrad.com/en>
- Tanzi, E. L., Lupton, J. R., & Alster, T. S. (2003). Lasers in dermatology: Four decades of progress. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 1-34.
- Tecante, A. (s.f.). *FUNDAMENTOS DE SECADO, EXTRACCION SOLIDO-LIQUIDO Y DESTILACION*.
- The MathWorks, Inc. (2019). *Descripción del producto MATLAB*. Obtenido de https://la.mathworks.com/help/matlab/learn_matlab/product-description.html?fbclid=IwAR2EPlmVjk0wUMfKxksPUewX8vtuxcszQ8-v_bEsNczRP8rVH8Vq0rdh2Q
- Toranzo, J. (2016). *Producción mundial de manzanas y peras*. Intituto Nacional de tecnología agropecuaria.: INTA. Recuperado el 08 de 10 de 2019, de https://inta.gob.ar/sites/default/files/inta_produccion-mundial-de-manzanas-y-peras_0.pdf
- TRADEMAP. (2018). *Lista de los países importadores para el producto seleccionado en 2018*. Obtenido de

https://www.trademap.org/Country_SelProduct.aspx?nvpm=3%7c%7c%7c%7c%7c0808%7c%7c%7c4%7c1%7c1%7c1%7c1%7c1%7c2%7c1%7c1

Treybal, R. E. (1988). *Operaciones de transferencia de masa*. MEXICO: McGRAW-HILL.

Universidad de Valencia. (2010). *Fenómenos de Transporte*. Obtenido de Química Física Avanzada. Cuarto curso: http://ocw.uv.es/ciencias/3-2/tema_4_fen_trans.pdf

Vicente, S. (2015). Deshidratación osmótica de tejido de manzana: Influencia de la naturaleza del agente osmótico y de la actividad de agua en la estructura, las propiedades reológicas y la movilidad molecular del agua. . *UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES* .

Welty, R. y. (2013). *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*. Wiley.

Whipple, R. (1954). Concentration contours in grain boundary diffusion. *Philosophical Magazine Series*, 1225-1236.

Willy, J. (2018). *Deshidratación Osmóticas de frutas, Alimentos, Manzana*. SCRIBD.

Wittteman, W. (1987). *The CO2 laser*. Berlin: Springer-Verlag.

10. Anexos

Anexo A: Desarrollo matemático de soluciones

1) Modelo exponencial

Ley de Fick:

$$\frac{dC}{dt} = D \cdot \frac{d^2C}{dx^2} \quad (\text{A.1.1})$$

Se utiliza el método de variables separables, el cual asume que no existe correlación entre la posición y el tiempo, por lo que la función concentración se puede dividir en soluciones independientes para cada variable, es decir:

$$C_{(x,t)} = T_{(t)} \cdot X_{(x)} \quad (\text{A.1.2})$$

Por lo que la Ley de Fick se reescribe como:

$$X_{(x)} \cdot \frac{dT_{(t)}}{dt} = D \cdot T_{(t)} \cdot \frac{d^2X_{(x)}}{dx^2}$$

La única forma de cumplir la igualdad en dos ecuaciones diferenciales con diferentes variables de integración es que ambas sean igual a una constante, la cual se denominará “ $-\lambda^2$ ”.

$$\frac{dT_{(t)}}{dt} \cdot \frac{1}{D \cdot T_{(t)}} = \frac{1}{X_{(x)}} \cdot \frac{d^2X_{(x)}}{dx^2} = -\lambda^2$$

Al integrar por separado ambas variables se obtiene:

Función dependiente del tiempo:

$$\int \frac{dT_{(t)}}{T_{(t)}} = D \int -\lambda^2 dt$$
$$T_{(t)} = cte_1 \cdot \exp(-\lambda^2 \cdot t \cdot D)$$

Función dependiente de la posición:

$$\frac{1}{X_{(x)}} \cdot \frac{d^2X_{(x)}}{dx^2} = -\lambda^2$$
$$X_{(x)} = cte_2 \cdot \text{sen}(\lambda x) + cte_3 \cdot \cos(\lambda x)$$

Por lo tanto, la solución para $C_{(x,t)}$ viene dada por la combinación lineal de todas las soluciones que cumplan con la forma presentada anteriormente, es decir:

$$C_{(x,t)} = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \text{sen}(\lambda_m x) + B_m \cdot \cos(\lambda_m x)) \cdot \exp(-\lambda_m^2 \cdot t \cdot D) \quad (\text{A.1.3})$$

Donde A_m y B_m corresponden a las constantes reagrupadas obtenidas de la integración. Para conocer su valor se deben introducir las condiciones de borde del problema, las cuales vienen dadas por:

$C_{(x=0,t)} = 0$	Concentración de la solución constante	
$C_{(x=L,t)} = 0$	Concentración de la solución constante	(A.1.4)
$C_{(x,t=0)} = 1$	Concentración inicial homogénea	

Se aprecia que la normalización utilizada en este caso es contraria a la propuesta en la modelación matemática, esto por simplicidad en la resolución del modelo. Para transformar el valor de la concentración de una normalización a otra se debe utilizar el valor complementario a la unidad.

A partir de la primera condición de borde se obtiene:

$$C_{(x=0,t)} = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \operatorname{sen}(0) + B_m \cdot \cos(\lambda_m x)) \cdot \exp(-\lambda_m^2 \cdot t \cdot D) = 0$$

Por lo tanto,

$$B_m = 0.$$

Al evaluar la segunda condición de borde se obtiene:

$$C_{(x=L,t)} = \sum_{m=1}^{\infty} A_m \operatorname{sen}(\lambda_m L) \cdot \exp(-\lambda_m^2 \cdot t \cdot D) = 0$$

Por lo tanto,

$$\lambda_m L = m\pi$$

Al evaluar la tercera condición de borde se obtiene:

$$C_{(x,t=0)} = \sum_{m=1}^{\infty} A_m \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi}{L} \cdot x\right) \cdot \exp\left(-\left(\frac{m\pi}{L}\right)^2 \cdot 0 \cdot D\right) = 1$$

Para obtener el coeficiente A_m se multiplica ambos lados de la ecuación por $\operatorname{sen}\left(\frac{p\pi}{L} \cdot x\right)$, siendo p un número Natural, y se integra desde 0 a L :

$$\int_0^L A_m \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi}{L} \cdot x\right) \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{p\pi}{L} \cdot x\right) dx = \int_0^L \operatorname{sen}\left(\frac{p\pi}{L} \cdot x\right) dx \quad (\text{A.1.5})$$

Se utiliza la siguiente propiedad matemática para resolver la integral del lado izquierdo de la ecuación A.1.5:

$$\operatorname{sen}(A) \cdot \operatorname{sen}(B) = \frac{1}{2} [\cos(A - B) - \cos(A + B)]$$

Por lo tanto,

$$\int_0^L A_m \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi}{L} \cdot x\right) \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{p\pi}{L} \cdot x\right) dx = \frac{A_m}{2} \int_0^L \left[\cos\left(\frac{(m-p)\pi}{L} \cdot x\right) - \cos\left(\frac{(m+p)\pi}{L} \cdot x\right) \right] dx$$

Integrando se obtiene:

$$\frac{A_m}{2} \cdot \left[\frac{L}{(m-p)\pi} \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{(m-p)\pi}{L} \cdot x\right) - \frac{L}{(m+p)\pi} \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{(m+p)\pi}{L} \cdot x\right) \right]_0^L = \begin{cases} 0, & m \neq p \\ A_m \cdot \frac{L}{2}, & m = p \end{cases}$$

Esto implica que solo es posible evaluar el valor de A_m cuando se cumple que $m=p$, por lo tanto se obtiene a partir del lado derecho de la ecuación A.1.5:

$$\int_0^L \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi}{L} \cdot x\right) dx = -\frac{L}{m\pi} \left[\cos\left(\frac{m\pi}{L} \cdot x\right) \right]_0^L = \begin{cases} 0, & m \text{ par} \\ \frac{2L}{m\pi}, & m \text{ impar} \end{cases}$$

Para cumplir con la condición de m impar se hace el siguiente cambio de variable:

$$\sum_{m=1}^{\infty} m \text{ (con } m \text{ impar)} = \sum_{n=0}^{\infty} 2n + 1$$

Finalmente, al unir ambos lados de la igualdad se obtiene:

$$A_m \cdot \frac{L}{2} = \frac{2L}{(2n+1)\pi} \rightarrow A_m = \frac{4}{(2n+1)\pi}$$

Para obtener la concentración promedio en la manzana en el tiempo se realiza la integral de la concentración en el espesor y se divide por el tamaño del intervalo, es decir L, obteniendo una expresión para la concentración dependiente únicamente del tiempo:

$$\begin{aligned} \bar{C}_{(t)} &= \frac{\int_{x=0}^{x=L} C_{(x,t=0)} dx}{L} = \frac{4}{\pi \cdot L} \int_{x=0}^{x=L} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \operatorname{sen}\left(\frac{(2n+1)\pi}{L} x\right) \exp\left(-D \left(\frac{(2n+1)\pi}{L}\right)^2 t\right) dx \\ \bar{C}_{(t)} &= \frac{4}{\pi \cdot L} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-D \cdot \left(\frac{(2n+1)\pi}{L}\right)^2 \cdot t\right) \cdot \frac{1}{2n+1} \cdot \left[\frac{L}{\pi(2n+1)} \cdot \left(-\cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{L} \cdot x\right)\right) \right]_0^L \\ \bar{C}_{(t)} &= \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-D \cdot \left(\frac{(2n+1)\pi}{L}\right)^2 \cdot t\right) \end{aligned} \quad (\text{A.1.6})$$

2) Modelo anómalo

Ley de Fick anómala:

$$\frac{d^\alpha C}{dt^\alpha} = D * \frac{d^2 C}{dx^2} \quad (\text{A.2.1})$$

Se multiplica ambos lados de la ecuación por $\operatorname{sen}\left(\frac{\pi n x}{L}\right)$ y se integra en x, buscando eliminar la dependencia con x mediante el siguiente cambio de variable:

$$\tilde{C}_{(n,t)} = \int_0^L C_{(x,t)} \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n x}{L}\right) dx \quad (\text{A.2.2})$$

Al reemplazar en la ecuación A.2.1 se obtiene:

$$\int_0^L \frac{d^\alpha C_{(x,t)}}{dt^\alpha} \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n x}{L}\right) dx = D * \int_0^L \frac{d^2 C_{(x,t)}}{dx^2} \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n x}{L}\right) dx$$

Se asume que se puede intercambiar el orden entre la derivación y la integración, obteniendo:

$$\frac{d^\alpha}{dt^\alpha} \int_0^L C_{(x,t)} \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n x}{L}\right) dx = -D \left(\frac{\pi n}{L}\right)^2 \frac{d^2}{dx^2} \int_0^L C_{(x,t)} \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n x}{L}\right) dx$$

Aplicando el cambio de variable propuesto A.2.2 se obtiene:

$$\frac{d^\alpha \tilde{C}_{(n,t)}}{dt^\alpha} + D \left(\frac{\pi n}{L}\right)^2 \tilde{C}_{(n,t)} = 0 \quad (\text{A.2.3})$$

Considerando que el valor de α se encuentra entre 1 y 2, se aplica la transformada de Laplace, obteniendo:

$$s^\alpha \mathcal{L}[\tilde{C}] - s^{\alpha-1} \cdot \tilde{C}_{(n,t=0)} + D \left(\frac{\pi n}{L}\right)^2 \mathcal{L}[\tilde{C}_{(n,t)}] = 0$$

Teniendo en cuenta que:

$$\tilde{C}_{(n,t=0)} = \int_0^L C_{(x,t=0)} \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n x}{L}\right) dx$$

Al utilizar las condiciones de bordes ya planteadas en A.1.4 se obtiene:

$$\tilde{C}_{(n,t=0)} = \frac{L}{n\pi} \left[-\cos\left(\frac{\pi nx}{L}\right) \right]_0^L = \begin{cases} 0, & n \text{ par} \\ \frac{2L}{n\pi}, & n \text{ impar} \end{cases}$$

Además, se conoce que (Haubold et. al., 2011):

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{s^{\alpha-1}}{s^{\alpha} + cte} \right] = E_{\alpha}(cte \cdot t^{\alpha}) \quad (\text{A.2.4})$$

Donde $E_{\alpha}(x)$ corresponde a la ecuación de Mittag-Leffler. Finalmente, de la ecuación A.2.3 se obtiene (AGRAWAL, 2002):

$$C_{(x,t)} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} E_{\alpha} \left(D \left(\frac{\pi(2n+1)}{L} \right)^2 t^{\alpha} \right) \text{sen} \left(\frac{\pi(2n+1)x}{L} \right) \quad (\text{A.2.5})$$

Análogamente a lo visto en A.1.6, se integra la ecuación en el dominio, y se divide por el largo del intervalo (L), para obtener la concentración promedio de la lámina, dependiente únicamente del tiempo:

$$\overline{C_{(t)}} = \frac{\int_{x=0}^{x=L} C_{(x,t=0)} dx}{L} = \frac{4}{\pi \cdot L} \int_{x=0}^{x=L} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} E_{\alpha} \left(D \left(\frac{\pi(2n+1)}{L} \right)^2 t^{\alpha} \right) \text{sen} \left(\frac{\pi(2n+1)x}{L} \right) dx$$

$$\overline{C_{(t)}} = \frac{4}{\pi \cdot L} \sum_{n=0}^{\infty} E_{\alpha} \left(D \left(\frac{\pi(2n+1)}{L} \right)^2 t^{\alpha} \right) \cdot \frac{1}{2n+1} \cdot \left[\frac{L}{\pi(2n+1)} \cdot \left(-\cos \left(\frac{(2n+1)\pi}{L} \cdot x \right) \right) \right]_0^L$$

$$\overline{C_{(t)}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} E_{\alpha} \left(D \left(\frac{\pi(2n+1)}{L} \right)^2 t^{\alpha} \right) \quad (\text{A.2.6})$$

3) Modelo erfc

Ley de Fick:

$$\frac{dC}{dt} = D * \frac{d^2C}{dx^2} \quad (\text{A.3.1})$$

Condiciones de borde:

$$\begin{array}{lll} \text{Concentración de la solución constante en el tiempo} & C = C_e & x = 0, \quad t > 0 \\ \text{Concentración inicial homogénea en el dominio} & C = C_0 & x > 0, \quad t = 0 \end{array} \quad (\text{A.3.2})$$

Se multiplica ambos lados de la ecuación por e^{-pt} y se aplica la integral respecto al tiempo desde 0 a ∞ :

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{dC}{dt} dt = D \int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{d^2C}{dx^2} dt \quad (\text{A.3.3})$$

Para resolver el lado izquierdo de la ecuación A.3.3, se realiza una integración por partes, obteniendo:

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{dC}{dt} dt = [C e^{-pt}]_0^{\infty} + p \int_0^{\infty} e^{-pt} C dt = [C e^{-pt}]_0^{\infty} + p C_{(s)} \quad (\text{A.3.4})$$

Donde $\bar{C}$ corresponde a la transformación al plano de Laplace de la función C dependiente del tiempo, según:

$$C_{(s)} = \int_0^{\infty} e^{-pt} C_{(t)} dt \quad (\text{A.3.5})$$

Para el lado derecho de la ecuación A.3.3, se asume que se puede intercambiar el orden entre la derivación y la integración, obteniendo:

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{d^2 C}{dx^2} dt = \frac{d^2}{dx^2} \int_0^{\infty} e^{-pt} C dt = \frac{d^2 C_{(s)}}{dx^2} \quad (\text{A.3.6})$$

Al utilizar valores normalizados, se obtiene que la concentración en el tiempo inicial es 0, por lo que el término $[C e^{-pt}]_0^{\infty}$ presente en la ecuación A.3.4 desaparece al aplicar la condición de borde del valor inicial (ecuación A.3.2) dado que al evaluar al evaluar el tiempo 0 la concentración es 0 y al evaluar el tiempo ∞ el valor de la exponencial tiende a 0. Por lo tanto, la ecuación diferencial se reduce a:

$$p C_{(s)} = D \frac{d^2 C_{(s)}}{dx^2} \quad (\text{A.3.7})$$

La cual se soluciona al plantear la ecuación característica de la ecuación diferencial ordinaria, que viene dada por:

$$\lambda^2 - \frac{p}{D} = 0 \quad (\text{A.3.8})$$

La solución de la ecuación A.3.8 viene dada por la combinación lineal de todas las posibles de la ecuación característica. Dado que solo existe una solución real para este problema, se obtiene:

$$C_{(s)} = cte \cdot e^{-\sqrt{\frac{p}{D}} x} \quad (\text{A.3.9})$$

A partir de la segunda condición de borde (ecuación A.3.2), cuya normalización indica que la concentración en $x=0$ es igual a 1, se obtiene la condición de borde necesaria para poder obtener el valor de constante vista en la ecuación A.3.9.

$$C_{(s)} = \int_0^{\infty} 1 \cdot e^{-pt} dt = -\frac{1}{p} [-1 - 0] = \frac{1}{p}, \quad x = 0 \quad (\text{A.3.10})$$

Por lo tanto,

$$cte = \frac{1}{p} \quad (\text{A.3.11})$$

Finalmente, al traspasar la ecuación A.3.9 al plano del tiempo se obtiene:

$$C = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{A.3.12})$$

4) Modelo con perforación

Sistema de ecuaciones:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (\text{A.4.1})$$

$$\frac{\partial C_{gb}}{\partial t} = D_{gb} \left(\frac{\partial^2 C_{gb}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_{gb}}{\partial x^2} \right) \quad (\text{A.4.2})$$

Se utilizarán las variables normalizadas para obtener una solución general, con lo que las condiciones de borde se plantean como:

Concentración de la solución constante en el tiempo (A.4.3)

$$C(0, y, t) = 1$$

Concentración inicial homogénea en el dominio (A.4.4)

$$C(x, y, 0) = 0$$

Condiciones de borde de la perforación (A.4.5)

$$D \left[\frac{\partial C(y, z, t)}{\partial y} \right]_{|y|=\delta/2} = D_{gb} \left[\frac{\partial C_{gb}(y, z, t)}{\partial y} \right]_{|y|=\delta/2}$$

Continuidad de la función concentración (A.4.5)

$$C_{gb}(x, \frac{\delta}{2}, t) = C(x, \frac{\delta}{2}, t)$$

Se define la transformada de Fourier-Laplace como:

$$\psi(\mu, y, \lambda) = \int_0^\infty \exp(-\lambda t) dt \int_0^\infty \text{sen}(\mu x) \cdot C(x, y, t) dx \quad (\text{A.4.6})$$

Esta transformación permite un cambio de plano, donde se transforman ecuaciones diferenciales complejas, como la Ley de Fick, en ecuaciones diferenciales ordinarias, para esto se multiplica ambos lados de la ecuación A.4.1 por $\exp(-\lambda t) \cdot \text{sen}(\mu x)$ y se integra respecto a t y a x , obteniendo:

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\partial C}{\partial t} \exp(-\lambda t) \cdot \text{sen}(\mu x) dt dx = D \int_0^\infty \int_0^\infty \left(\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \exp(-\lambda t) \cdot \text{sen}(\mu x) dt dx$$

Se asume que se puede intercambiar el orden entre la derivación y la integración, por lo que reordenando términos se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \int_0^\infty \exp(-\lambda t) dt \int_0^\infty \text{sen}(\mu x) \cdot C dx + \int_0^\infty \exp(-\lambda t) dt \int_0^\infty \text{sen}(\mu x) \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx \\ - \frac{1}{D} \int_0^\infty \text{sen}(\mu x) dx \int_0^\infty \frac{\partial C}{\partial t} \exp(-\lambda t) dt = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.4.7})$$

Para el primer término de la ecuación se aprecia que se puede aplicar directamente la transformada vista en la ecuación A.4.6. Para el segundo término se realiza una integración por parte, obteniendo:

$$\begin{aligned} \text{sen}(\mu x) \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} &= \frac{d}{dx} \left(\text{sen}(\mu x) \cdot \frac{dC}{dx} \right) - \mu \cdot \cos(\mu x) \cdot \frac{dC}{dx} \\ \mu \cdot \cos(\mu x) \cdot \frac{dC}{dx} &= \frac{d}{dx} (\mu \cdot \cos(\mu x) \cdot C) + \mu^2 \cdot \text{sen}(\mu x) \cdot C \end{aligned}$$

$$\int_0^{\infty} \exp(-\lambda t) dt \int_0^{\infty} \text{sen}(\mu x) \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx$$

$$= \int_0^{\infty} \exp(-\lambda t) dt \int_0^{\infty} \left[\frac{d}{dx} \left(\text{sen}(\mu x) \frac{dC}{dx} \right) - \frac{d}{dx} (\mu \cdot \cos(\mu x) \cdot C) - \mu^2 \text{sen}(\mu x) \cdot C \right] dx$$

Reagrupando e integrando se obtiene:

$$-\mu^2 \int_0^{\infty} \exp(-\lambda t) dt \int_0^{\infty} \text{sen}(\mu x) \cdot C dx + \int_0^{\infty} \exp(-\lambda t) dt \left[\left(\text{sen}(\mu x) \cdot \frac{dC}{dx} \right) - (\mu \cdot \cos(\mu x) \cdot C) \right]_0^{\infty}$$

Aplicando la condición de borde vista en la ecuación A.4.3 se obtiene:

$$-\mu^2 \psi + \int_0^{\infty} \exp(-\lambda t) dt [\mu \cdot C_{(x=0,y,t)}] = -\mu^2 \psi + \frac{\mu}{\lambda}$$

Para el tercer término de la ecuación A.4.7 se realiza un procedimiento análogo, utilizando:

$$\frac{dC}{dt} \cdot \exp(-\lambda t) = \frac{d}{dt} (C \cdot \exp(-\lambda t)) + \lambda \cdot C \cdot \exp(-\lambda t)$$

Reemplazando:

$$\frac{1}{D} \int_0^{\infty} \text{sen}(\mu x) dx \int_0^{\infty} \left[\frac{d}{dt} (C \cdot \exp(-\lambda t)) + \lambda \cdot C \cdot \exp(-\lambda t) \right] dt$$

$$\frac{\lambda}{D} \int_0^{\infty} \exp(-\lambda t) dt \int_0^{\infty} \text{sen}(\mu x) \cdot C dx + \frac{1}{D} \int_0^{\infty} \text{sen}(\mu x) dx [C \cdot \exp(-\lambda t)]_0^{\infty}$$

Aplicando la condición de borde vista en la ecuación A.4.4 se obtiene:

$$\frac{\lambda}{D} \psi - \frac{1}{D} \int_0^{\infty} \text{sen}(\mu x) dx \cdot C_{(x,y,t=0)} = \frac{\lambda}{D} \psi$$

Finalmente, la ecuación A.4.7 se transforma en:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - \left(\mu^2 + \frac{\lambda}{D} \right) \psi = -\frac{\mu}{\lambda} \quad (\text{A.4.8})$$

La cual es una ecuación diferencial ordinaria, por lo que necesita de una condición de borde para poder resolverse, la cual se obtiene a partir del balance de masa en el poro, visto en la ecuación A.4.2, considerando que la función $C_{gb}(x, y, t)$ para un valor de $x \gg \frac{\delta}{2}$ se puede aproximar tiene un comportamiento que se puede aproximar mediante (Whipple, 1954):

$$C_{gb}(x, y, t) = C_{gb0}(x, t) + \frac{y^2}{2} C_{gb2}(x, t) \quad (\text{A.4.9})$$

Reemplazando en la ecuación A.4.2 se obtiene:

$$\frac{\partial C_{gb0}}{\partial t} + \frac{y^2}{2} \cdot \frac{\partial C_{gb2}}{\partial t} = D_{gb} \left(C_{gb2} + \frac{\partial^2 C_{gb0}}{\partial x^2} + \frac{y^2}{2} \cdot \frac{\partial^2 C_{gb2}}{\partial x^2} \right) \quad (\text{A.4.10})$$

Se desprecian los términos que contengan el factor y^2 , dado que, al realizarse el balance dentro del poro, el máximo valor que la variable “y” puede adoptar corresponde a $\frac{\delta}{2}$, haciendo despreciable estos términos frente a los otros. Se reescriben las condiciones de borde A.4.5 como:

$$C = C_{gb0}$$

$$D \frac{\partial C}{\partial x} = D_{gb} \frac{\delta}{2} C_{gb2}$$

Se reemplaza en la ecuación A.4.10 para dejar todo en función de la concentración en la manzana.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{2D}{\delta} \cdot \frac{\partial C}{\partial y} + D_{gb} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Se utiliza la ecuación A.4.1 para dejar todo en función de t y de y :

$$\frac{\partial C}{\partial t} \left(\frac{D_{gb}}{D} - 1 \right) = D_{gb} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - \frac{2D}{\delta} \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \quad (\text{A.4.11})$$

Al resolver la ecuación A.4.8 con la condición de borde A.4.11 se obtiene:

$$\begin{aligned} \psi &= \psi_1 + \psi_2 \\ \psi_1 &= \frac{\mu}{\lambda \left(\mu^2 + \frac{\lambda}{D} \right)} \\ \psi_2 &= \frac{\left(\frac{D}{D_{gb}} - 1 \right) \cdot \mu \cdot \exp \left[-\sqrt{\mu^2 + \frac{\lambda}{D}} \cdot (x - a) \right]}{\left(D_{gb} \cdot \mu^2 + \frac{2D}{\delta} \cdot \sqrt{\mu^2 + \frac{\lambda}{D}} + \lambda \right) \cdot \left(\mu^2 + \frac{\lambda}{D} \right)} \end{aligned} \quad (\text{A.4.12})$$

Al devolver las funciones al plano inicial se obtiene:

$$C_1 = \operatorname{erfc} \left(\frac{\eta}{2} \right) \quad (\text{A.4.13})$$

$$C_2 = \frac{\eta}{2\sqrt{\pi}} \int_1^\Delta \frac{\exp \left(-\frac{\eta^2}{4\sigma} \right)}{\sigma^{\frac{3}{2}}} \operatorname{erfc} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta - 1}{\Delta - \sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\varepsilon + \frac{\sigma - 1}{\beta} \right) \right] d\sigma \quad (\text{A.4.14})$$

Con $\varepsilon, \eta, \Delta$ y β parámetros adimensionales obtenidos de la normalización de variables según lo descrito en la ecuación 5.14.

Se aprecia que C_1 es independiente de ε o cualquier parámetro de la perforación, por lo que se hace evidente que corresponde a la concentración que existiría en la manzana sin poros (Whipple, 1954).

Anexo B: Datos experimentales

Resultado experimental para línea base:

Tabla 13 Datos de Concentración vs tiempo experimental para la línea base.

Tiempo [s]	Concentración [p/p]	Variabilidad [p/p]
0 (C_0)	0,1199	0,00978
7500	0,2551	0,02084
11940	0,2752	0,02892
16020	0,2937	0,00315
19920	0,3261	0,02523
24300	0,3358	0,03109
30300	0,3412	0,00429
35100	0,3669	0,00485

Resultado experimental caso C1:

Tabla 14 Datos de concentración vs tiempo experimentales para caso C1.

Tiempo [s]	Concentración [p/p]	Variabilidad [p/p]
0 (C_0)	0,1094	0,00449
7500	0,2902	0,01195
11940	0,3032	0,02101
16020	0,3311	0,00708
19920	0,2958	0,01480
24300	0,2792	0,00472
30300	0,3487	0,01159
35100	0,3627	0,01296

Resultado experimental caso P1:

Tabla 15 Datos de concentración vs tiempo experimentales para caso P1.

Tiempo [s]	Concentración [p/p]	Variabilidad [p/p]
0 (C_0)	0,1218	0,00725
7500	0,2851	0,02784
11940	0,3135	0,00975
16020	0,3144	0,01402
19920	0,3040	0,01172
24300	0,3433	0,01451
30300	0,3053	0,01597
34800	0,3685	0,02613

Resultado experimental caso C2:

Tabla 16 Datos de concentración vs tiempo experimentales para caso C2.

Tiempo [s]	Concentración [p/p]	Variabilidad [p/p]
0 (C_0)	0,1070	0,00803
7500	0,3101	0,01242
11940	0,3305	0,00434
16020	0,3492	0,00734
19920	0,3637	0,00952
24300	0,3673	0,00711
30300	0,3797	0,00159
35100	0,3912	0,00705

Anexo C: Códigos desarrollados en MatLab

C.1) Función que evalúa la solución exponencial (ecuación 5.3):

```
function S=Ccte (C0,Ce,t,Dm,L,n)
%Modelo exponencial:
%C0=Concentracion inicial manzana
%Ce=Concentracion del medio
%t=tiempo [s]
%Dm=coeficiente de Difusion [m/s]
%L=espesor de la manzana [m]
%n= numeros naturales a considerar en la sumatoria
C=0;
    for j=0:n;
        C=C+(8/(pi^2))*(exp(-1*Dm*t*((2*j+1)*pi/L)^2))/(2*j+1)^2;
    end
S=C0+(Ce-C0)*(1-C);
End
```

C.2) Función que evalúa la solución erfcl (ecuación 5.8):

```
function M=Ccte2 (Ce,C0,L,D,t,x)
%Modelo erfc
%Ce=Concentracion de la solucion
%C0=Concentracion inicial
%L=espesor manzana [m]
%D=coeficiente de difusion [m/s]
%t=tiempo[s]
%x=posicion[m]

if x>(L/2);
    x=L-x;
end
M=C0+(Ce-C0)*erfc((x/sqrt(D*t))/2);
end
```

C.3) Función que evalúa el aporte de las perforaciones a la solución acoplada (ecuación 5.13):

```
function P=Cpvar (C0,Ce,Da,Dm,t,b,x,r,L)
%Aporte de la perforacion a solucion acoplada:
%C0=Concentracion inicial manzana
%Ce=Concentracion del medio
%t=tiempo [s]
%Da=coeficiente de Difusion de azucar en agua [m/s]
%Dm=coeficiente de Difusion de azucar en manzana [m/s]
%r=distancia del punto de evaluacion al poro [m]
%b=diametro poro [m]
%L= espesor manzana [m]
%x= Lugar de evaluacion [m]

e=(r-b)/sqrt(Dm*t);
if x>(L/2);
    x=L-x;
end
n=x/(sqrt(Dm*t));
```

```

beta=b*Da/(Dm*sqrt(Dm*t));
razon=Da/Dm;
fun=@(j) ((exp(-1*n.^2/(4*j)))/j.^(1.5))*erfc(((razon-1)/(razon-
j)).^(0.5))*(e+(j-1)/beta)/2);
l1=zeros(500,1);
l2=zeros(500,1);
i=1;
di=(razon-1)/500;
for h=1:500;
    l1(h)=i;
    l2(h)=fun(i);
    i=i+di;
end
q=trapz(l1,l2);

P=C0+(Ce-C0)*n*q/(2*sqrt(pi));

end

```

C.4) Función que evalúa la solución acoplada considerando los 4 poros más cercanos (ecuación 5.12):

```

function C=Conc3D(poros,Ce,C0,L,Da,Dm,t,b,a,punto)

%Concentracion en un punto considerando 4 poros:
%poros= lista que contiene la posicion (x,y) del centro de cada poro
%Ce= Concentracion del medio
%C0= Concentracion inicial de la manzana
%L= espesor manzana [m]
%Da=coeficiente de Difusion de azucar en agua [m/s]
%Dm=coeficiente de Difusion de azucar en manzana [m/s]
%t= tiempo [s]
%b= diametro poro [m]
%a= diametro manzana [m]
%punto= cordenadas x,y,z del punto a evaluar

m=size(poros);
d=sqrt(((punto(1)-(a/2))^2)+(punto(2)-(a/2))^2);
validador=0;
r=zeros(m(1),1);
if d>(a/2)
    disp("punto fuera del dominio");
    validador=1;
end
if punto(3)>L
    disp("punto fuera del dominio");
    validador=1;
end
for i=1:m(1)
    for j=1:m(1)
        if i==j
            continue
        else
            d1=sqrt(((poros(i,1)-poros(j,1))^2)+(poros(i,2)-
poros(j,2))^2);

```

```

        if d1<b
            disp("poros se interceptan");
            validador=1;
        end
    end
end
d2=sqrt(((poros(i,1)-(a/2))^2)+(poros(i,2)-(a/2))^2)+(b/2);
if d2>(a/2);
    disp("poro fuera del dominio");
    validador=1;
end
d3=sqrt(((poros(i,1)-(punto(1)))^2)+(poros(i,2)-(punto(2)))^2);
r(i)=d3;
if d3<(b/2);
    disp("Punto dentro de poro")
    validador=1;
end
end
if validador==1
    C=0;
else
    r=sort(r);
end

C=(Ccte(C0,Ce,t,Dm,L,10))+(Cpvar(C0,Ce,Da,Dm,t,b,punto(3),r(1),L))+(Cpvar
(C0,Ce,Da,Dm,t,b,punto(3),r(2),L))+(Cpvar(C0,Ce,Da,Dm,t,b,punto(3),r(3),L
))+(Cpvar(C0,Ce,Da,Dm,t,b,punto(3),r(4),L))-4*C0;
End

```

C.5) Función que calcula la concentración promedio en la manzana, a partir del cálculo de concentración puntual, considerando la manzana como un cilindro de diámetro “a” y altura “L” con “nr” particiones en su diámetro y “nz” particiones en su altura.

```

function f=promC(nr,nz,poros,Ce,C0,L,Da,Dm,t,b,a)
%Promedio de concentración en la manzana considerando Conc3D
%poros= lista que contiene la posicion (x,y) del centro de cada poro
%Ce= Concentracion del medio
%C0= Concentracion inicial de la manzana
%L= espesor manzana [m]
%Da=coeficiente de Difusion de azucar en agua [m/s]
%Dm=coeficiente de Difusion de azucar en manzana [m/s]
%t= tiempo [s]
%b= diametro poro [m]
%a= diametro manzana [m]
%nr=numero de particiones en el eje x,y
%nz=numero de partciones en el eje z
x=linspace(0,a/2,nr);
y=linspace(0,a/2,nr);
z=linspace(0,L/2,nz);
suma=0;
contador=0;
for i=1:nr
    for j=1:nr
        for k=1:nz
            punto=[x(i),y(j),z(k)];
            d=sqrt(((punto(1)-(a/2))^2)+(punto(2)-(a/2))^2);

```

```

        if d<(a/2);
            C=Conc3D(poros,Ce,C0,L,Da,Dm,t,b,a,punto);
            if C>0;
                suma=suma+C;
                contador=contador+1;
            end
        end
    end
end
f=suma/contador
end

```

C.6) Funcion que entrega un gráfico de concentración vs tiempo en la manzana, a partir de la evaluación de la concentración en los tiempos contenidos en la lista “t”. También entrega una matriz de dos columnas con los valores de tiempo y concentración utilizados en la construcción del gráfico.

```

function ct=promCent(nr,nz,poros,Ce,C0,L,Da,Dm,t,b,a)
%Promedio de concentración de la manzana en el tiempo considerando Conc3D
%poros= lista que contiene la posicion (x,y) del centro de cada poro
%Ce= Concentracion del medio
%C0= Concentracion inicial de la manzana
%L= espesor manzana [m]
%Da=coeficiente de Difusion de azucar en agua [m/s]
%Dm=coeficiente de Difusion de azucar en manzana [m/s]
%t= tiempo final [s]
%b= diametro poro [m]
%a= diametro manzana [m]
%nr=numero de particiones en el eje x,y
%nz=numero de partciones en el eje z
g=size(t);
Conc=zeros(g(2),1);
ct=zeros(g(2),2);
for i=1:g(2);
    tiempo=t(i);
    Conc(i)=promC(nr,nz,poros,Ce,C0,L,Da,Dm,tiempo,b,a);
    ct(i,1)=tiempo;
    ct(i,2)=Conc(i);
end
plot(t,Conc)
title("Concentracion en el tiempo");
ylabel("Concentracion");
xlabel("tiempo[s]");

```

C.7) Función que crea una matriz de dos columnas y n filas que posee las coordenadas x,y del centro de n poros distribuidos según la distribución “cuadrado” separados por una distancia “d” entre sí.

```

function poros=arreglocuadr(a,d,n)
%a=diámetro manzana [m]
%d=distancia entre poros[m]
%n=cantidad de poros (tiene que ser un número que permita un arreglo cuadrado)

```

```

poros=zeros(n,2);
l=sqrt(n);
x=a/2-(l-1)*d/2;
cont=1;
for i=1:l
    y=a/2-(l-1)*d/2;
    for j=1:l
        d2=sqrt((x-(a/2))^2+(y-(a/2))^2);
        if (a/2)<d2
            disp("poro fuera del dominio");
        end
        poros(cont,1)=x;
        poros(cont,2)=y;
        cont=cont+1;
        y=y+d;
    end
    x=x+d;
end

```

C.8) Función que crea una matriz de dos columnas y n filas que posee las coordenadas x,y del centro de n poros distribuidos según la distribución “panal” separados por una distancia “d” entre sí

```

function poros=arreglopanal(a,d,n)
%a=diámetro manzana [m]
%d=distancia entre poros[m]
%n=cantidad de poros (tiene que ser un número que permita un arreglo
%cuadrado)

poros=zeros(n,2);
l=sqrt(n);
x=a/2-(l-1)*d/2;
cont=1;
cont2=0;
c=0;
for i=1:l
    y=a/2-(l-1)*d/2+c;
    for j=1:l
        d2=sqrt((x-(a/2))^2+(y-(a/2))^2);
        if (a/2)<d2
            disp("poro fuera del dominio");
        end
        poros(cont,1)=x;
        poros(cont,2)=y;
        cont=cont+1;
        y=y+d;
    end
    cont2=cont2+1;
    if mod(cont2,2)==1;
        c=d/2;
    else
        c=0;
    end
    x=x+d;
end

```

end

C.9) Función que calcula el tiempo que demora en alcanzar una concentración objetivo para una muestra perforada con “poros” que van desde un diámetro inicial “b0” a un diámetro final “bf”. Entrega una matriz de dos columnas con el tamaño de poro y el tiempo que demora en alcanzar la concentración “Cobj” solicitada.

```
function
g=tiempovstamano(nr,nz,poros,Ce,C0,L,Da,Dm,a,Cobj,t0,dt,b0,db,bf)
%Calcula el tiempo requerido para alcanzar una concentracion objetivo.
%poros= lista que contiene la posicion (x,y) del centro de cada poro
%Ce= Concentracion del medio
%C0= Concentracion inicial de la manzana
%L= espesor manzana [m]
%Da=coeficiente de Difusion de azucar en agua [m/s]
%Dm=coeficiente de Difusion de azucar en manzana [m/s]
%b0= diametro poro inicial[m]
%bf= diametro poro final [m]
%db=salto en el tamano de poro[m]
%a= diametro manzana [m]
%nr=numero de particiones en el eje x,y
%nz=numero de partciones en el eje z
%Cobj=concentracion objetivo de la funcion
%t0=tiempo inicial de la iteracion [s]
%dt=salto de tiempo entre iteraciones [s]

tiempo=t0;
b=bf;
nb=floor((bf-b0)/db);
g=zeros(nb,2);
for i=1:nb;
    C=(promC(nr,nz,poros,Ce,C0,L,Da,Dm,tiempo,b,a)-C0)/(Ce-C0);
    while C<Cobj;
        tiempo=tiempo+dt;
        C=(promC(nr,nz,poros,Ce,C0,L,Da,Dm,tiempo,b,a)-C0)/(Ce-C0);
    end
    g(i,1)=b;
    g(i,2)=tiempo;
    b=b-db;
end
end
```

Anexo D: Funciones utilizadas en MatLab

For: Crea un ciclo iterativo donde una variable cambia de valor dentro de un intervalo preestablecido.

If: Ejecuta el código en su interior si la condición que acompaña a la función if es verdadera.

Zeros(x,y)=Crea una matriz de 0 (vacía) con x filas e y columnas.

Sqrt(x)=devuelve la raíz de x.

Trapz(l1,l2)= devuelve la integral discreta mediante el método de trapecios, donde l1 contiene las pre-imágenes y l2 las imágenes respectivas.

(@x) fun(x) = Devuelve la evaluación de la función fun(x) al ingresar el valor de la variable x de la cual depende.

Exp(x)=devuelve la evaluación de x en la función exponencial.

Erfc(x)= devuelve la evaluación de x en la función error complementario.

Size(m)=devuelve el tamaño de la matriz m (filas, columnas)

Disp(x)= Imprime el contenido de x

Continue: hace que el código siga con la siguiente acción.

linspace(x,y,n): crea una lista con los números desde x hasta y con n particiones.

Plot(l1,l2):Entrega un gráfico de l1 vs l2.

Title(x): Coloca x como título del gráfico.

Ylabel(x): Coloca x como nombre del eje de las ordenadas.

Xlabel(x): Coloca x como nombre del eje de las abscisas.

Sort(l): Ordena la lista l en orden numérico u alfabético según sea su contenido.

Floor(x): devuelve la parte entera de x.

While: Crea un ciclo iterativo que se repite mientras la condición que acompaña la función while sea verdadera.