



UNIVERSITAT POLITÈCNICA  
DE CATALUNYA

# Aplicación de la crioconcentración progresiva para la desalinización

**PROYECTO FINAL DE MASTER**

**TECNOLOGÍAS FACILITADORAS PARA LA INDUSTRIA ALIMENTARIA Y DE  
BIOPROCESOS**

Autor: Natalie Pazmiño Piedra

Tutor: Eduard Hernández Yáñez

Castelldefels, 02 de septiembre de 2016



Master in  
Key Enabling  
Technologies  
4 Food and  
+ Bioprocesses

## RESUMEN

**Palabras clave:** Crioconcentración, sal común, velocidad de giro, temperatura del refrigerante, concentración, superficie de respuesta.

El presente trabajo se centró en el estudio de la desalinización de soluciones de sal común (como fluido simulación de agua de mar) mediante un sistema de crioconcentración progresiva de contacto indirecto.

El efecto de tres factores (concentración inicial de sólidos, velocidad de giro del agitador y la temperatura del refrigerante) fueron investigados mediante la realización de ensayos en laboratorio.

Para evaluar el proceso de crioconcentración se analizaron los siguientes parámetros: coeficiente medio de distribución ( $\bar{K}$ ), eficiencia de la crioconcentración (EFF) y consumo energético del proceso (QE).

En la realización de los ensayos se trabajó con diferentes concentraciones iniciales de sal (Csi) 0.025%, 1.76%, 3.5% p/p, temperatura de refrigerante -6, -10, -14 °C y velocidad de giro del agitador 500,1000, 1500 rpm. Un total de 17 ensayos (3 réplicas) se llevaron a cabo para resolver la matriz y la evaluación de errores. Los experimentos fueron realizados aleatoriamente, en el análisis estadístico se utilizó la metodología de superficie de respuesta.

La concentración de sólidos en hielo más baja que se obtuvo fue 0.002% p/p, trabajando a una temperatura de -14°C, velocidad de giro 1489.89 rpm y partiendo de una concentración sólido en el fluido inicial de 0.025% p/p.

Los resultados muestran que todos los factores de trabajo afectan al resultado final de la crioconcentración progresiva (concentración de sólidos en hielo), siendo el de mayor importancia la concentración inicial. También se pudo observar que la temperatura del refrigerante no influye significativamente en el coeficiente medio de distribución ( $\bar{K}$ ) ni en la eficiencia de la crioconcentración (EFF) por lo que se puede utilizar cualquier valor dentro del rango asignado (-6, -10, -14°C).

La eficiencia de la crioconcentración tuvo un mayor valor partiendo de la concentración de sólidos en el fluido inicial (0.025%).

De acuerdo con los valores promediados de consumo de energía experimental, los tratamientos de soluciones de sal común con concentraciones de 0.025, 1.76, y 3.5%p/p consumen aproximadamente 0.43 kWh/kg hielo.

Tomando en consideración que la concentración 3.5% p/p es la misma que la del agua del mar, partiendo de la ecuación de regresión para concentración sólidos en hielo ( $C_{sh}$ ), y tomando los parámetros de  $V$  (rpm) y de  $T$  ( $^{\circ}C$ ) en su valor óptimo, se planteó un esquema de crioconcentración en dos etapas, de manera que al final se obtuviera hielo cuya conductividad, o cuya concentración de sal estén por debajo de los límites fijados por la Directiva 98/83/CE 2.5 ms/cm o 0.025% p/p para ser considerada agua apta para consumo humano.

## ABSTRACT

**Keywords:** Cryoconcentration, salt, rotation speed, coolant temperature, concentration, response surface.

This work is focused on the study of desalination of salt solutions (as simulation of sea water fluid), through a system of progressive cryoconcentration by indirect contact.

The effect of three factors (solid concentration in the initial fluid, agitator speed and coolant temperature) were investigated by conducting laboratory experiments.

To evaluate the cryoconcentration process the following parameters were analyzed: average distribution coefficient ( $\bar{K}$ ), cryoconcentration efficiency (EFF) and energy consumption of the process (QE):

During the assays, three concentrations of solids in the initial fluid were tested: 0.025%, 1.76%, 3.5% w/w, with three different coolant temperatures -6, -10, -14 ° C and three different speeds for the stirrer: 500, 1000, 1500 rpm. 17 experiments must be carried out to solve the matrix and the error evaluation. The test were randomized, for the statistical analysis was used the response surface methodology.

The lower concentration of solids in ice obtained was 0.002% w / w, working at a temperature of -14 °C, 1489.89 rpm rotation speed and starting from a solid concentration in the initial fluid of 0.025% w/w.

The results show that all the studied factors affect the final result of the progressive cryoconcentration (solids concentration on ice), being the most relevant the concentration of solids in the initial fluid. It was also observed that the coolant temperature does not significantly influence the average distribution coefficient ( $\bar{K}$ ) or the cryoconcentration efficiency (EFF) so it can be used any value within the assigned range (-6, -10, - 14 ° C) is accepted.

Cryoconcentration efficiency had a higher value based on the solids concentration in the initial fluid (0.025%).

According to the averaged values of experimental power consumption, the treatments of salt solutions with concentrations of 0.025, 1.76, and 3.5% w/w consumed about 0.43 kWh/kg ice.

Considering that the concentration 3.5% w / w is the same as sea water, based on the regression equation for concentration in solid ice (Csh), and taking the parameters V

(rpm) and T (C) at its optimum value, there could be a scheme cryoconcentration in two stages, so that ultimately obtain ice whose conductivity, or whose salt concentration are below the limits set by Directive 98/83 / EC 2.5 ms/cm or 0.025% w/w to be considered safe water for human consumption.

## SUMARIO

|   |    |
|---|----|
| SUMARIO.....  | 5  |
| INTRODUCCIÓN.....   | 11 |
| 1. JUSTIFICACIÓN.....   | 11 |
| 2. ESTADO DE LA CUESTIÓN .....  | 12 |
| 2.1. DESALINIZACIÓN.....  | 12 |
| 2.1.1. DESALINIZACIÓN POR EVAPORACIÓN .....   | 13 |
| 2.1.2. DESALINIZACIÓN POR TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS .....   | 13 |
| 2.1.3. DESALINIZACIÓN POR CRIOCONCENTRACIÓN .....   | 14 |
| 2.2. CRIOCONCENTRACIÓN .....  | 15 |
| 2.2.1. TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA .....  | 15 |
| 2.2.2. ETAPAS PARA LA FORMACIÓN DE CRISTALES A PARTIR DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA.....                                   | 16 |
| 2.2.3. ETAPAS DE CRISTALIZACIÓN DEL HIELO.....  | 17 |
| 2.2.4. SEPARACIÓN DE LOS CRISTALES DE HIELO .....   | 19 |
| 2.2.5. PROPIEDADES FÍSICAS DE INTERES EN CRIOCONCENTRACIÓN .  | 20 |
| 2.2.5.1. PUNTO DE CONGELACIÓN .....   | 20 |
| 2.2.5.2. VISCOSIDAD .....   | 21 |
| 2.3. TÉCNICAS DE CRIOCONCENTRACIÓN .....  | 21 |
| 2.3.1. CRIOCONCENTRACIÓN POR SUSPENSIÓN .....   | 22 |
| 2.3.2. CRIOCONCENTRACIÓN POR PELÍCULA .....   | 22 |
| 2.3.2.1. MÉTODO DE CRIOCONCENTRACIÓN PROGRESIVA CON CRISTAL SEMILLA EN UN CRISTALIZADOR DE RECIPIENTE AGITADO ..... | 24 |
| 2.3.3. CRIOCONCENTRACIÓN POR BLOQUE.....  | 25 |
| 2.4. PRINCIPALES TECNOLOGÍAS DE CRIOCONCENTRACIÓN.....  | 26 |
| 2.4.1. LOS PRINCIPALES TIPOS DE PROCESOS DE CONGELACIÓN .....   | 26 |
| 2.4.2. PROCESO DE CONGELACIÓN POR CONTACTO DIRECTO .....  | 27 |
| 2.4.3. PROCESO DE CONGELACIÓN POR HIDRATO DE GAS.....   | 28 |
| 2.4.4. PROCESO DE CONGELACIÓN AL VACÍO. ....  | 28 |
| 2.4.5. PROCESO DE CONGELACIÓN POR CONTACTO INDIRECTO.....   | 29 |
| 2.4.6. PROCESO DE CONGELACIÓN EUTÉCTICA.....  | 30 |
| 3. OBJETIVOS .....  | 37 |
| 4. MATERIALES Y METODOS.....  | 38 |
| 4.1. METODOLOGÍA.....   | 39 |
| 4.2. MATERIALES.....  | 43 |

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 4.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....   | 49 |
| 4.4. PARÁMETROS ESTUDIADOS.....  | 52 |
| 5. RESULTADOS .....              | 53 |
| 6. CONCLUSIONES.....             | 63 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... | 65 |
| REFERENCIAS ELECTRÓNICAS.....    | 69 |
| ANEXOS.....                      | 70 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.</b> Técnicas de desalinización de agua. [64].....   | 12 |
| <b>Figura 2.</b> Capacidad de desalinización mundial instalada, por tecnología. [21] .....   | 13 |
| <b>Figura 3.</b> Esquema básico de la crioconcentración. ....  | 15 |
| <b>Figura 4.</b> Analogía entre la transferencia de calor y masa. [55].....  | 16 |
| <b>Figura 5.</b> Representación del proceso de congelación, mostrando las diferentes etapas y naturaleza del material congelado [53]. ....   | 17 |
| <b>Figura 6.</b> Tipos de nucleación y su clasificación [38]. ....   | 18 |
| <b>Figura 7.</b> Depresión del punto de congelación del cloruro de sodio [62]......  | 20 |
| <b>Figura 8.</b> Diagrama de fases [22]. ....  | 21 |
| <b>Figura 9.</b> Técnicas de crioconcentración [37]. ....  | 22 |
| <b>Figura 10.</b> Esquema básico del sistema de crioconcentración en suspensión. [17]....  | 22 |
| <b>Figura 11.</b> Cristalización en suspensión (izquierda.) cristalización en capa (derecha.) [35]. ....   | 23 |
| <b>Figura 12.</b> Aparato de crioconcentración progresiva [35]. ....   | 23 |
| <b>Figura 13.</b> Crioconcentración en capa [9]......  | 24 |
| <b>Figura 14.</b> Aparato experimental crioconcentración progresiva con cristal semilla [63]. ....   | 25 |
| <b>Figura 15.</b> Diagrama de equipo para cristalización en bloque [36]. ....  | 26 |
| <b>Figura 16.</b> Diagrama esquemático de un proceso de congelación por contacto directo [31]. ....  | 27 |
| <b>Figura 17.</b> Congelación al vacío- Proceso de compresión de vapor [23]. ....  | 29 |
| <b>Figura 18.</b> Diagrama esquemático de un proceso de congelación por contacto indirecto [31]. ....  | 30 |
| <b>Figura 19.</b> Diagrama experimental. ....  | 39 |
| <b>Figura 20.</b> Curva de relación concentración sal - conductividad eléctrica.....   | 40 |
| <b>Figura 21.</b> Esquema del equipo de crioconcentración. ....  | 44 |
| <b>Figura 22.</b> Equipo de crioconcentración. ....  | 45 |
| <b>Figura 23.</b> Vista frontal del baño termostático. ....  | 45 |
| <b>Figura 24.</b> Vista trasera del baño termostático. ....  | 46 |
| <b>Figura 25.</b> Agitador.....  | 46 |
| <b>Figura 26.</b> Vaso encamisado.....   | 47 |
| <b>Figura 27.</b> Datalogger. ....   | 47 |
| <b>Figura 28.</b> Tacómetro digital PCE-DT62.....  | 48 |
| <b>Figura 29.</b> Balanza de precisión KB-1200 2. ....   | 48 |
| <b>Figura 30.</b> Conductímetro portátil CM3.....  | 49 |
| <b>Figura 31.</b> Gráfica de contorno correspondiente al Consumo Energético (QE) según Concentración de sólidos en el fluido inicial (Csi) y Velocidad de giro (V), a una Temperatura de refrigerante (T) constante de -10°C. ....                         | 56 |
| <b>Figura 32.</b> Gráfica de contorno correspondiente al coeficiente medio de distribución ( $\bar{K}$ ) según Concentración de sólidos en el fluido inicial (Csi) y Velocidad de giro (V), a una Temperatura de refrigerante (T) constante de -14°C. .... | 58 |
| <b>Figura 33.</b> Gráfica de contorno correspondiente a la eficiencia de la crioconcentración (EFF) según Concentración de sólidos en el fluido inicial (Csi) y Velocidad de giro (V), a una Temperatura de refrigerante (T) constante de -14°C.....       | 60 |



|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 34.</b> Gráfica de contorno correspondiente a la Concentración sólido en hielo (Csh) según Temperatura de refrigerante y Concentración de sólidos en el fluido inicial, a una velocidad de giro constante de 1500 rpm. .... | 61 |
| <b>Figura 35.</b> Esquema de Crioconcentración progresiva para desalinización en dos etapas.....  | 62 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabla 1.</b> Comparación entre tres operaciones más utilizadas para desalinización.....  | 14 |
| <b>Tabla 2.</b> Algunos artículos recientes relacionados con crioconcentración.....   | 32 |
| <b>Tabla 3.</b> Cantidades utilizadas en la disolución. ....  | 41 |
| <b>Tabla 4.</b> Factores y niveles usados en el diseño experimental para el estudio de Concentración (%), Temperatura del refrigerante (°C) y Velocidad (rpm). .... | 50 |
| <b>Tabla 5.</b> Diseño experimental y valores experimentales. ....  | 53 |
| <b>Tabla 6.</b> Valores-p del test ANOVA de la regresión de los modelos inicial y reducido. ....  | 54 |
| <b>Tabla 7.</b> Valores de R <sup>2</sup> ajustados.....  | 55 |

## ÍNDICE DE ECUACIONES

|   |    |
|---|----|
| Ecuación (4-1) Ecuación de regresión de conductividad eléctrica (CE) .....          | 40 |
| Ecuación (4-2) Balance de masa .....  | 43 |
| Ecuación (4-3) Coeficiente medio de distribución ( $\bar{K}$ ) .....                | 52 |
| Ecuación (4-4) Consumo energético (QE) .....  | 52 |
| Ecuación (4-5) Eficiencia de la crioconcentración (EFF) .....                       | 52 |
| Ecuación (6-6) Ecuación de regresión de consumo energético .....                    | 55 |
| Ecuación (6-7) Ecuación de regresión de coeficiente medio de distribución .....     | 57 |
| Ecuación (6-8) Ecuación de regresión de la eficiencia de la crioconcentración ..... | 59 |
| Ecuación (6-9) Ecuación de regresión de concentración de sólidos en hielo .....     | 61 |

**SIMBOLOGÍA**

| <b>Símbolo</b>              | <b>Descripción</b>                            | <b>Unidades</b> |
|-----------------------------|---|-----------------|
| <b>[ ]</b>                  | Concentración de sal                          | %p/p            |
| <b>Csh</b>                  | Concentración de sólidos en el hielo          | %p/p            |
| <b>Csf</b>                  | Concentración de sólidos en el fluido final   | %p/p            |
| <b>Csi</b>                  | Concentración de sólidos en el fluido inicial | %p/p            |
| <b>EFF</b>                  | Eficiencia de la criocentración               | %               |
| <b><math>\bar{K}</math></b> | Coefficiente medio de distribución            |                 |
| <b>QE</b>                   | Consumo energético                            | kWh/Kg          |
| <b>Qe</b>                   | Consumo de energía medido                     | kWh             |
| <b>Mp</b>                   | Masa de hielo puro                            | Kg              |
| <b>T</b>                    | Temperatura                                   | °C              |
| <b>V</b>                    | Velocidad de giro                             | rpm             |
| <b>CE</b>                   | Conductividad eléctrica                       | ms/cm           |

## **AGRADECIMIENTO**

A Dios, por bendecirme para llegar hasta donde he llegado, a mis padres y a mi abuelita que gracias a su motivación y esfuerzo han logrado en mí que pueda terminar mis estudios con éxito.

Agradecimientos especiales al compañero de mi vida Francisco Moreira y a los profesores Eduard Hernández y Mónica Blanco por su gran apoyo e invaluable ayuda.

## INTRODUCCIÓN

### 1. JUSTIFICACIÓN

Muchos países en el mundo sufren de una escasez de agua dulce natural. Se requieren cantidades cada vez mayores de agua dulce en el futuro como consecuencia del aumento de la población, expansión de actividades industriales y agrícolas. Los recursos disponibles de agua dulce de los ríos y las aguas subterráneas son actualmente limitados y cada vez más se están agotando a un ritmo alarmante en muchos lugares.

De toda el agua del mundo, los océanos representan gran depósito de agua de la tierra. Alrededor del 97% del agua del planeta es agua de mar, mientras que el otro 2% está atrapado en los casquetes polares y glaciares. Las reservas de agua dulce disponibles representan menos del 1% del suministro total de agua de la Tierra [7,11, 26].

Tomando estas cifras en cuenta, los océanos representan un suministro casi ilimitado de agua, sin embargo, el agua de mar sin tratamiento no es apto para el consumo humano, usos industriales ni agrícolas. Por esta razón, la desalinización se ha convertido en un importante método para la producción de agua dulce con la capacidad de desalinización diaria estimada como 71,9 millones de m<sup>3</sup> al final de 2011 [4].

Hoy en día, algunos países dependen de las tecnologías de desalinización con el fin de satisfacer sus necesidades de agua dulce. Los cinco países principales del mundo con capacidad de desalinización son: Arabia Saudita (17,4%), EE.UU. (16,2%), los Emiratos Árabes Unidos (14,7%), España (6,4%), y Kuwait (5,8%) [26].

Hay muchos sistemas de desalinización de agua de mar como evaporación súbita de múltiples etapas (MSF), ósmosis inversa (RO), electrodiálisis (ED), la tecnología de desionización capacitiva (CDT), y la desalinización por congelación para producir agua dulce [5].

La crioconcentración progresiva es un método para crioconcentrar las impurezas en una fase líquida y obtener una fase sólida pura mediante el control de un frente de hielo unidimensional. Este método permite una fácil manipulación de hielo [16].

La desalinización para abastecimiento de agua ha crecido constantemente desde 1960. Patentes presentadas en 2010 para las tecnologías de desalinización son el doble que en 2005, lo que demuestra la actividad de investigación y creciente interés en este campo.

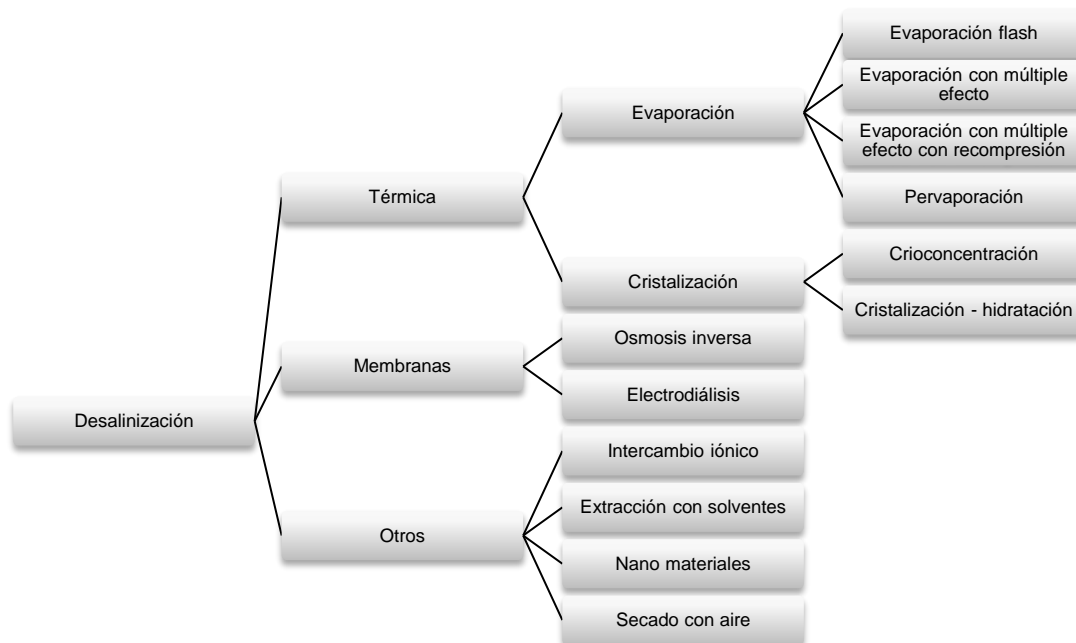
## 2. ESTADO DE LA CUESTIÓN

Aunque la tecnología de desalinización ha progresado rápidamente, la tecnología en sí es todavía imperfecta. A pesar de esfuerzos, la desalinización es costosa e ineficiente en gran parte.

Hay informes que indican que la desalinización por congelación tiene algunas ventajas en comparación con otros métodos. Una de las principales ventajas de los sistemas de desalinización por congelación es su consumo de energía, su resistencia a la corrosión y puede funcionar durante mucho tiempo con poco mantenimiento [26].

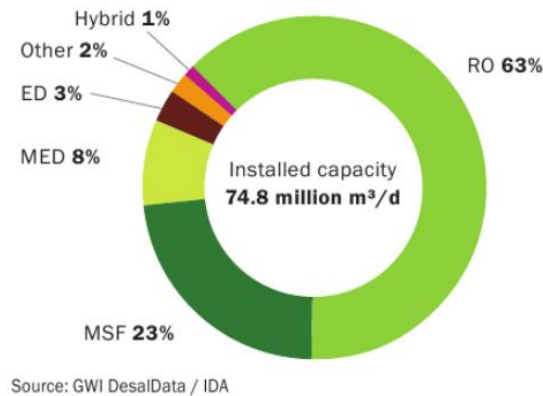
### 2.1. DESALINIZACIÓN

La desalinización es el proceso de disminución de la salinidad del agua. Su objetivo es proveer agua potable a partir de agua de mar o salmueras disminuyendo la salinidad desde valores alrededor de 35g/L hasta valores inferiores a 5 g/L en la cual la solución se considera agua fresca [55]. Se han reportado varias técnicas para la desalinización de agua, las cuales se resumen en la Figura 1 [64]



**Figura 1.** Técnicas de desalinización de agua. [64]

Las tecnologías de desalinización más comunes, con mayor capacidad instalada a nivel global, son, por orden de capacidad (Figura 2): ósmosis inversa (63%), destilación flash multi etapa (23%), destilación multi efecto (8%), electrodiálisis (3%) y el resto [21].



**Figura 2.** Capacidad de desalinización mundial instalada, por tecnología. [21]

### 2.1.1. DESALINIZACIÓN POR EVAPORACIÓN

Las técnicas tradicionales basadas en la evaporación han sido ampliamente estudiadas, consisten en transferir energía a la solución salina para eliminar el agua en forma de vapor. La estrategia de evaporación por múltiple efecto es usada en un 60% de los casos siendo así la técnica más usada a nivel industrial. El principal problema está asociado al elevado consumo energético, que obliga a la búsqueda de energías renovables para simplificar el diseño y mantenimiento de los equipos [18].

### 2.1.2. DESALINIZACIÓN POR TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

La tendencia de estudio en los últimos años se ha centrado en el desarrollo de tecnologías relacionadas con el uso de membranas gracias a la baja cantidad de energía requerida en su operación [53]. Las técnicas de desalinización por membranas más utilizadas son la osmosis inversa (RO), osmosis directa (FO), la electrodiálisis (ED) y las celdas microbianas. La osmosis inversa es la técnica más común, representando el 80% de los métodos de desalinización por membranas [18]. Su principal ventaja es que no requiere calentamiento, por lo cual el consumo energético es bajo, cerca de 3.6 kWh/m<sup>3</sup> de agua fresca producida, en comparación con la destilación de múltiple efecto cuyo consumo es de 26.4 kWh/m<sup>3</sup> [64]. En la electrodiálisis se utilizan membranas catiónicas

y aniónicas para separar los electrolitos. Es una tecnología útil en la separación de sal de soluciones de baja concentración, pues es costosa para concentraciones superiores a 500 ppm [18].

### 2.1.3. DESALINIZACIÓN POR CRIOCONCENTRACIÓN

La desalinización por crioconcentración sucede cuando la solución es congelada y la sal que contiene es expulsada de los cristales de hielo que crecen hacia la fracción líquida. Dependiendo de la técnica de crioconcentración se requieren etapas de congelación, separación de los cristales de hielo y descongelación. No se ha probado ampliamente la crioconcentración a nivel comercial, a pesar de las ventajas que ofrece. Se ha probado las técnicas de suspensión, congelación al vacío y congelación directa.

**Tabla 1.** Comparación entre tres operaciones más utilizadas para desalinización.

|                               | <b>Procesos Evaporación</b>  | <b>Procesos de membranas</b>   | <b>Crioconcentración</b>   |
|-------------------------------|--|--|--|
| <b>Fundamento</b>             | Extracción de agua mediante ebullición   | Filtración de agua y retención de sólidos suspendidos  | Congelación parcial del producto que se desea concentrar   |
| <b>Aspectos Favorables</b>    | <ul style="list-style-type: none"> <li>a) Funcionan utilizando casi cualquier calidad (salinidad) de agua sin pretratamiento extensivo.</li> <li>b) Problemas de corrosión y de incrustaciones de sales.</li> <li>c) Mejor calidad del agua producto 10ppm (agua pura).</li> <li>d) Aumento de la capacidad de producción de agua desalinizada.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>a) Sólo requiere energía eléctrica, su consumo es menor en relación con otras tecnologías.</li> <li>b) Costo cada vez menor de las membranas.</li> <li>c) Funcionamiento simple.</li> <li>d) Bajos requerimientos de supervisión del proceso.</li> <li>e) Bajas Temperaturas de operación con la posibilidad de uso de materiales plásticos y otros de baja corrosión.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>a) Factor de separación muy alta.</li> <li>b) Alto rendimiento energético.</li> <li>c) Insensible a la contaminación biológica, y problemas de incrustaciones y de corrosión.</li> <li>d) Ausencia de pretratamiento químico.</li> <li>e) materiales de construcción de bajo costo.</li> <li>f) Impacto ecológico es bajo.</li> </ul> |
| <b>Aspectos desfavorables</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>a) Consumen cantidades altas de energía térmica y eléctrica.</li> <li>b) Se requieren más productos químicos para control de incrustaciones, la corrosión y la espuma.</li> <li>c) Materiales de construcción más costoso.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>a) Requieren un pretratamiento de filtración importante</li> <li>b) Problemas de incrustaciones y contaminación biológica en membranas.</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>a) La elevada inversión inicial necesaria en equipos.</li> <li>b) Niveles de Concentración medios y limitados.</li> </ul>   |

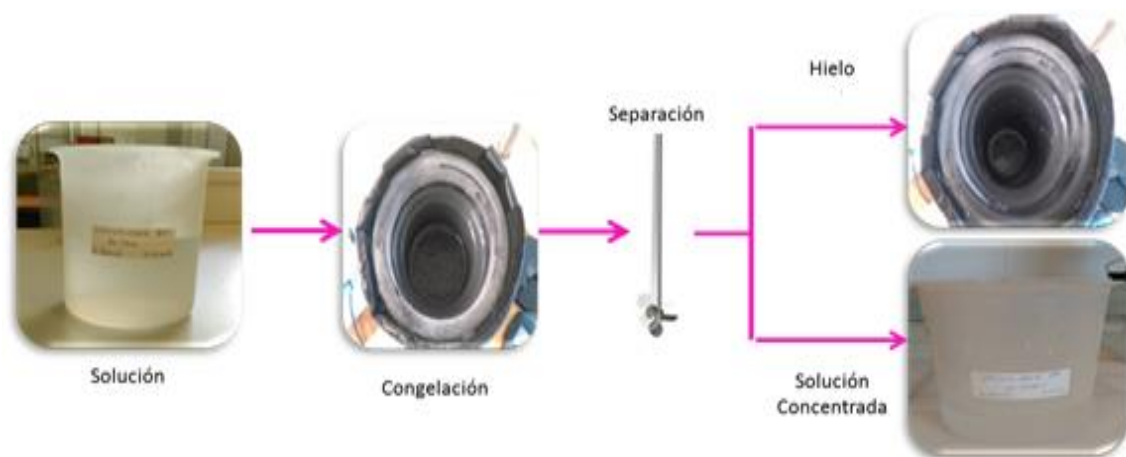
## 2.2. CRIOCONCENTRACIÓN

La crioconcentración es una operación unitaria de separación para concentrar líquidos por medio de la congelación y la posterior separación de una fracción de agua congelada lo más pura posible. El proceso implica la reducción controlada de la temperatura de la solución de interés, por debajo de su punto de congelación, esto con el fin de evitar alcanzar la temperatura eutéctica en la que todos los componentes del producto se solidificarían a la vez [46].

### ESQUEMA GENERAL

Los componentes básicos de un sistema de concentración incluyen un sistema para la nucleación de los cristales de hielo y su crecimiento posterior hasta que tenga un tamaño suficiente para separarlos. Se requiere frío para proporcionar la fuerza conductora necesaria para la cristalización del hielo.

El proceso de crioconcentración de un alimento líquido comprende dos etapas fundamentales (Figura 3): Congelación del alimento líquido sin llegar al punto eutéctico y separación [50].



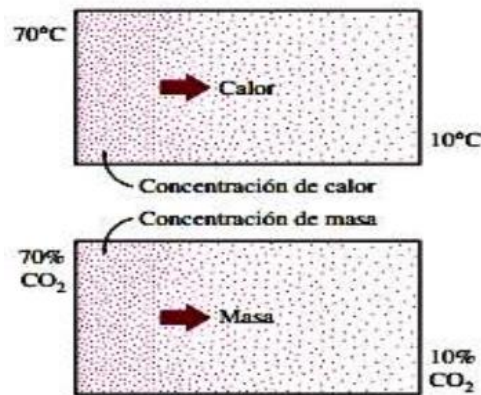
**Figura 3.** Esquema básico de la crioconcentración.

### 2.2.1. TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA

La cristalización principalmente es un proceso de transferencia de calor y masa. La transferencia de calor se debe a una diferencia de temperatura, por lo tanto, se presenta cuando existe falta de homogeneidad en la distribución de la temperatura dentro de una material o entre un material y lo que le rodea.



La transferencia de calor por las moléculas está presente en cierto grado en todos los sistemas en los que existen gradientes de temperatura y en los que están presentes moléculas de un sólido, líquido o gas.



**Figura 4.** Analogía entre la transferencia de calor y masa. [55]

En la crioconcentración, la transferencia de calor es por convección e implica el intercambio de energía entre una superficie y un fluido adyacente y, la transferencia de masa implica la transferencia de especies en una mezcla, debido a una diferencia de concentración.

En la Figura 4 se puede ver la temperatura como una medida de la “concentración del calor”, de este modo, la región con mayor temperatura es aquella que tiene una alta concentración de calor.

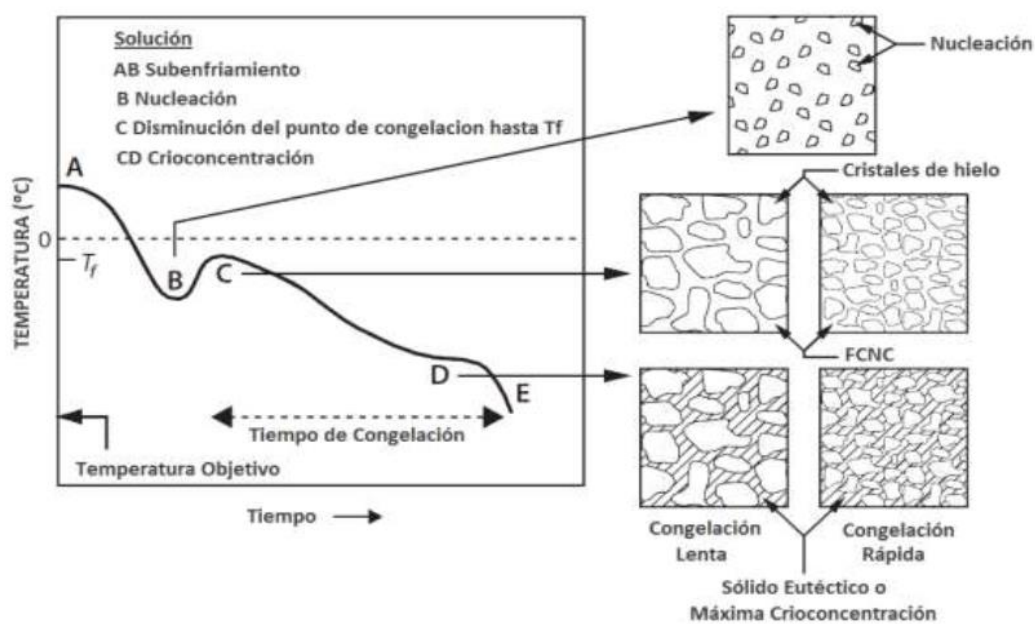
Por lo tanto, tanto el calor, como la masa, se transfieren de las regiones más concentradas hacia las menos concentradas. Si no hay diferencia de temperatura entre las dos regiones, entonces no existe transferencia de calor. De modo semejante, si no existe diferencia entre las concentraciones de una especie en regiones diferentes de un medio, no habrá transferencia de masa.

### 2.2.2. ETAPAS PARA LA FORMACIÓN DE CRISTALES A PARTIR DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA

La cristalización es un proceso de tres etapas que incluye la nucleación (formación de una estructura cristalina minúscula estable), el crecimiento o propagación del cristal hasta alcanzar un equilibrio y la maduración o reorganización de la estructura cristalina [49].

Durante el proceso de cristalización (Figura 5) se presenta una disminución de la temperatura hasta el subenfriamiento, por debajo del punto de fusión, una vez que la masa crítica de los núcleos es alcanzada, el sistema nuclea (B) liberando el calor latente más rápido que el calor que está siendo retirado del sistema [3]; seguida por una congelación de la masa total (C y D), que representa el tiempo o la duración de congelación; finalmente, la solución se congela totalmente llegando a la temperatura del medio refrigerante [27]. Estos procesos son acompañados por una reducción en el contenido calórico del material, disminuyendo las velocidades de las reacciones [40].

Durante la etapa de congelación, la fase concentrada no congelada (FCNC) es crioconcentrada. Por tanto, la velocidad de enfriamiento determinará el número de núcleos formados y el tamaño del cristal de hielo. Después que la cristalización se completa, la temperatura desciende liberándose la energía como calor sensible (D a E), donde la fracción no congelada cristaliza (punto eutéctico) o se convierte en una matriz máximamente crioconcentrada [53].



**Figura 5.** Representación del proceso de congelación, mostrando las diferentes etapas y naturaleza del material congelado [53].

### 2.2.3. ETAPAS DE CRISTALIZACIÓN DEL HIELO

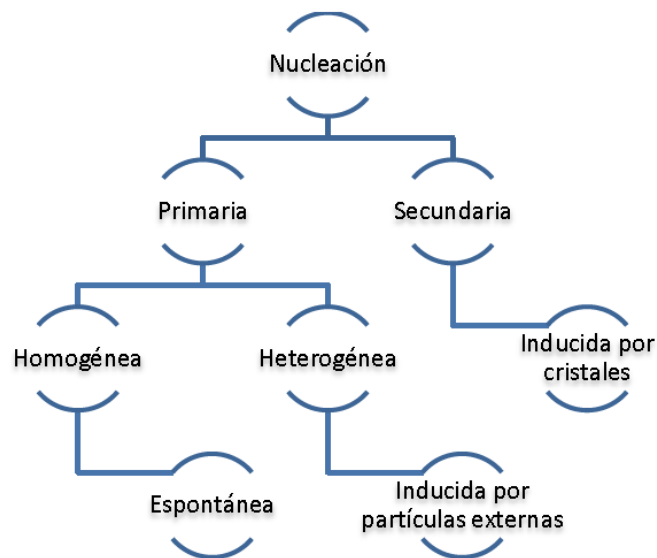
#### **Nucleación.**

La nucleación es probablemente el paso más importante para controlar la distribución del tamaño de cristal durante la cristalización. La velocidad de congelación es

generalmente el parámetro que se utiliza para controlar el tamaño y la distribución de los cristales de hielo en el sistema [40].

La nucleación consiste en la generación de pequeñas partículas estables capaces de crecer espontáneamente, para que esto suceda se requiere que las partículas alcancen un tamaño mínimo definido mediante un radio crítico [38].

En la Figura 6 se puede observar los dos tipos de nucleación, la primaria y la secundaria:



**Figura 6.** Tipos de nucleación y su clasificación [38].

La nucleación primaria puede producirse de manera homogénea o heterogénea. La nucleación primaria homogénea se presenta generalmente en soluciones puras o libres de impurezas, a través de un proceso por el cual las moléculas de agua se ordenan de forma espontánea sin la intervención de la interface sólido-líquido; mientras que la nucleación primaria heterogénea implica la presencia de impurezas aglomeradas interactuando alrededor las partículas de agua [49]. La nucleación heterogénea es más probable que ocurra en los alimentos debido a la presencia de impurezas [49].

La nucleación secundaria ocurre en la presencia de cristales existentes en la solución. Estos nuevos núcleos pueden formarse por varios mecanismos, entre los que destaca el choque de los cristales entre sí y con las superficies de los recipientes donde están contenidos [38].

### **Crecimiento de los cristales.**

Seguida de la nucleación está el crecimiento de cristales. Este crecimiento requiere que las moléculas sean capaces de difundirse a la superficie de los núcleos de crecimiento. La velocidad del proceso es muy sensible a la medida de sobresaturación o subenfriamiento, la temperatura y la presencia de impurezas [49]. El crecimiento es controlado por la tasa de calor latente que se libera durante el cambio de fase y por la velocidad de transferencia de masa [40]. Mientras que la cantidad de cristales de hielo aumenta y la temperatura disminuye, la concentración del soluto de la FCNC aumenta llegando a cierta concentración máxima de solutos en la que la cristalización se detiene y la matriz no congelada vitrifica [39].

### **Recristalización o maduración.**

La recristalización es el cambio en el número, tamaño, forma, orientación o perfección de los cristales después de finalizada la solidificación inicial [39]. Es el proceso en el cual, con el paso del tiempo, el promedio del tamaño de los cristales de hielo aumenta y su número disminuye por efecto de la redistribución del agua desde los pequeños cristales de hielo hacia los grandes [40].

Si la temperatura de congelamiento se incrementa durante un tiempo, algunos de los cristales de hielo, particularmente los más pequeños se funden, aumentando la cantidad de agua congelable [49].

El tamaño, la morfología y la ubicación de los cristales de hielo, la tasa de congelación y por lo tanto la eficiencia de congelación, determinan las características finales de los cristales de hielo obtenidos en el tiempo de congelación [28].

#### **2.2.4. SEPARACIÓN DE LOS CRISTALES DE HIELO**

Cuando los cristales estén establecidos, éstos tienen que separarse eficientemente del fluido concentrado. En la actualidad existen diversos métodos para separar los cristales de hielo concentrado. Ésta separación se puede realizar de forma continua o discontinua en prensas centrífugas, en columnas de lavado o mediante una combinación de éstos métodos.

En cualquier caso, la capacidad de separación es inversamente proporcional a la viscosidad del concentrado y directamente proporcional al cuadrado del diámetro de los cristales.

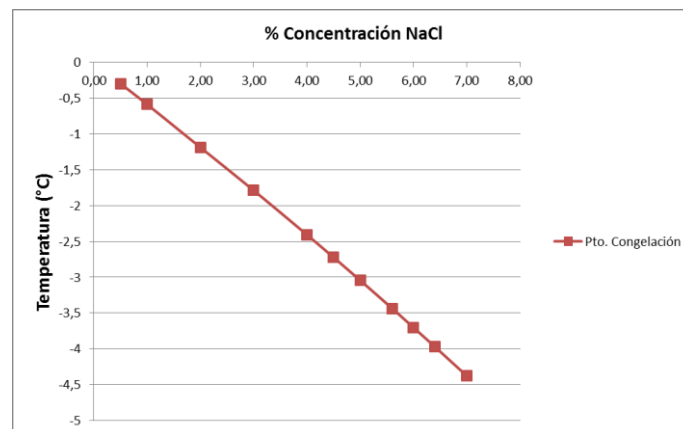
### 2.2.5. PROPIEDADES FÍSICAS DE INTERES EN CRIOCONCENTRACIÓN

Se tiene que considerar los parámetros básicos que afectan directamente en la crioconcentración, para realizar una valoración acertada de los ensayos.

#### 2.2.5.1. PUNTO DE CONGELACIÓN

Las soluciones con solutos de bajo peso molecular (como es el caso del cloruro de sodio) provocan un cambio termodinámico en el punto de congelación del líquido. Esto significa que en lugar de congelarse a  $0^{\circ}\text{C}$ , muchos alimentos líquidos se congelan a temperaturas inferiores, dependiendo de la concentración y del tipo de sólido que conforma la disolución. Cuanto más elevada sea la concentración, más disminuye el punto de congelación. Ésta depresión del punto de congelación continúa hasta el punto eutéctico (para cada soluto) donde la fracción sólida y la líquida tienen la misma composición.

En la Figura 7 se puede apreciar cómo va disminuyendo el punto de congelación de una solución de cloruro de sodio al ir aumentando progresivamente la concentración.



**Figura 7.** Depresión del punto de congelación del cloruro de sodio [62].

Los diagramas de fase (Figura 8) muestran las regiones de temperatura y concentración donde la crioconcentración es factible. Si el proceso de congelación se realiza a

temperatura muy baja o la concentración crece demasiado, el hielo no cristaliza en forma pura y se forma una mezcla de sólidos. Por debajo de este punto eutéctico, la fase sólida tiene la misma composición que la líquida, y la separación no sería factible.

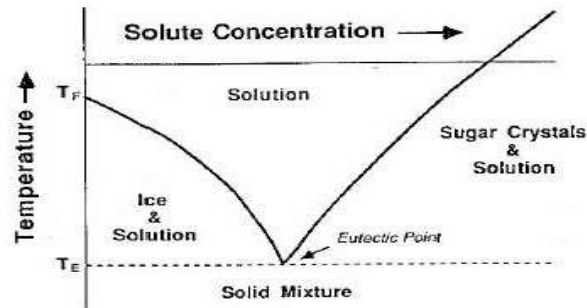


Figura 8. Diagrama de fases [22].

### 2.2.5.2. VISCOSIDAD

A medida que la concentración de los alimentos aumenta, la viscosidad también lo hace ya que ésta se incrementa en función del descenso de la temperatura y del aumento de la concentración.

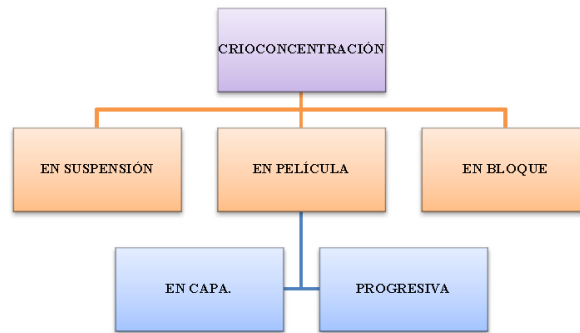
Una viscosidad elevada afecta a las propiedades de la cristalización, impide el lavado de cristales y dificulta la separación de la solución [42].

La capacidad del mecanismo de separación para separar el hielo del concentrado es inversamente proporcional a la viscosidad del producto.

El coeficiente de difusión del agua disminuye, con lo que es más difícil su separación del soluto.

## 2.3. TÉCNICAS DE CRIOCONCENTRACIÓN

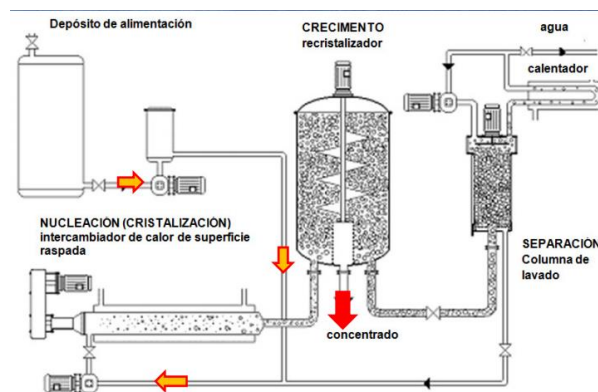
Principalmente se han desarrollado tres técnicas para crioconcentrar fluidos alimentarios (Figura 9): Crioconcentración en Suspensión, Crioconcentración en Película [51] y Crioconcentración en Bloque [1].



**Figura 9.** Técnicas de crioconcentración [37].

### 2.3.1. CRIOCONCENTRACIÓN POR SUSPENSIÓN

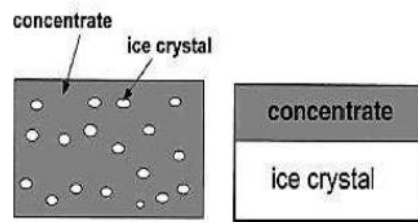
En los sistemas de cristalización por suspensión, los cristales de hielo crecen en soluciones con un poco de subenfriamiento [14]. Entre la superficie del cristal en crecimiento y la solución, se establecen gradientes de Temperatura y Concentración. El sistema consta de una fase inicial de formación del hielo (nucleación), seguido por una segunda fase que implica el crecimiento de los núcleos de hielo en la solución [51], lo que conduce a una cristalización parcial del agua y la posterior separación de los cristales de la concentración (Figura 10) [56].



**Figura 10.** Esquema básico del sistema de crioconcentración en suspensión. [17]

### 2.3.2. CRIOCONCENTRACIÓN POR PELÍCULA

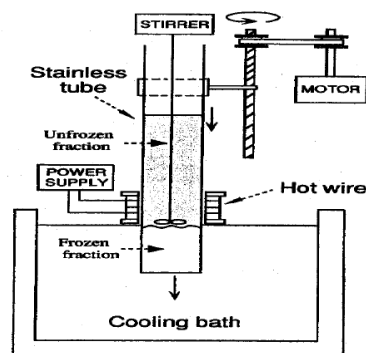
A diferencia del método de suspensión, la crioconcentración en película consiste en la formación de un cristal único de hielo (Figura 11), el cual se forma capa por capa en la superficie de intercambio de calor (en lugar de muchos cristales de hielo como en la crioconcentración por suspensión), de modo que la separación entre el cristal de hielo y la solución madre sea más fácil y se realice en el mismo equipo [46].



**Figura 11.** Cristalización en suspensión (izquierda.) cristalización en capa (derecha.) [35].

La dirección del crecimiento del cristal tiende a ser paralela a la dirección de la transferencia de calor. La ventaja de esta técnica es que posibilita que el hielo permanezca unido a la superficie de intercambio de calor, mientras la solución fluye, lo que simplifica la etapa de separación de las fases [45].

De acuerdo a las investigaciones, se han estudiado dos técnicas para la crioconcentración por película: Crioconcentración progresiva (Figura 12) y Crioconcentración en capa (Figura 13). La diferencia entre estas dos técnicas radica en los equipos que se utilizan para la formación de las capas de hielo. La progresiva implica la cristalización en la parte inferior o lateral del recipiente o tubería, mientras que en la de capa la cristalización ocurre en unas placas [51].



**Figura 12.** Aparato de crioconcentración progresiva [35].

En la cristalización en capa se consigue la formación de una capa de hielo sobre una superficie fría, de manera que su separación es más fácil.



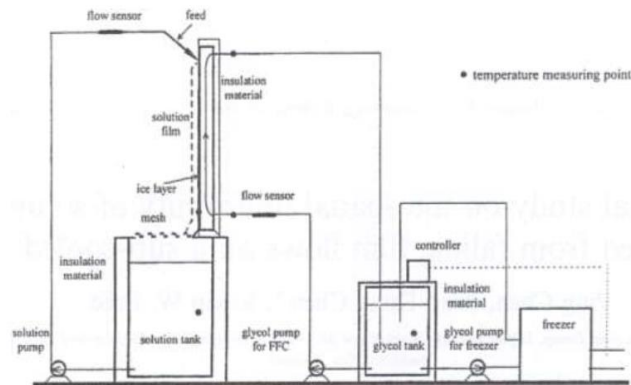


Figura 13. Criocentración en capa [9].

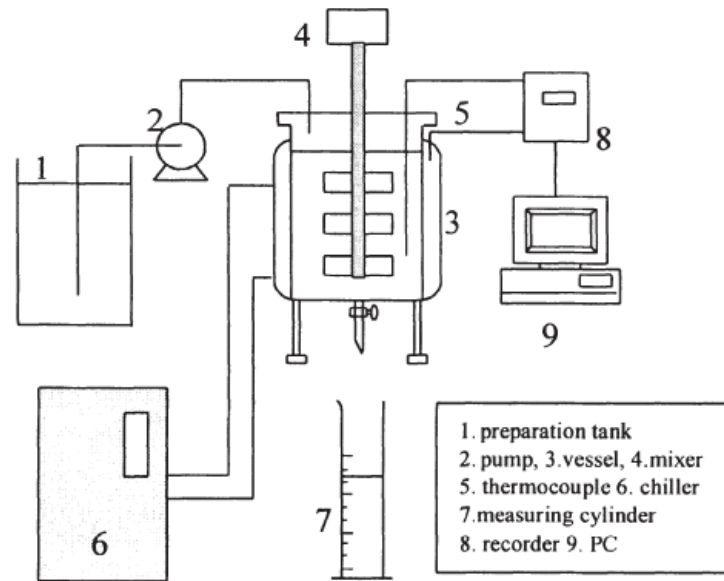
### 2.3.2.1. MÉTODO DE CRIOCENTRACIÓN PROGRESIVA CON CRISTAL SEMILLA EN UN CRISTALIZADOR DE RECIPIENTE AGITADO

Los objetivos de este estudio fue para elucidar las diferencias entre los procesos de concentración por congelación con y sin revestimiento de hielo y para investigar los efectos de la concentración de la solución de alimentación y la velocidad de agitación del impulsor de la cantidad de soluto capturada en la capa de hielo en crecimiento.

Se desarrolló un nuevo método de concentración por congelación con semilla de hielo, en el que la concentración de la solución puede llevarse a cabo sólo a través del crecimiento de una capa de hielo prevestida en la pared interior de un cristalizador de recipiente agitado con camisa de refrigeración.

Este método evita la formación repentina de los cristales de hielo en la solución debido al sobre enfriamiento, además, permite lograr un alto nivel de concentración bajo la formación y crecimiento de hielo estable sobre la capa de hielo, facilitando la separación de la solución de la fase de hielo que se ha pegado a la pared interior del cristalizador.

Por lo tanto el coeficiente de partición  $\bar{K}$  en la concentración por congelación se disminuyó con la disminución de la diferencia entre la temperatura de la salmuera y el punto de congelación de la solución de alimentación,  $\Delta T$ , y con el aumento de la velocidad del impulsor,  $N$ . La disminución de  $\bar{K}$  indica la disminución en la cantidad de soluto capturado en la fase de hielo [63].



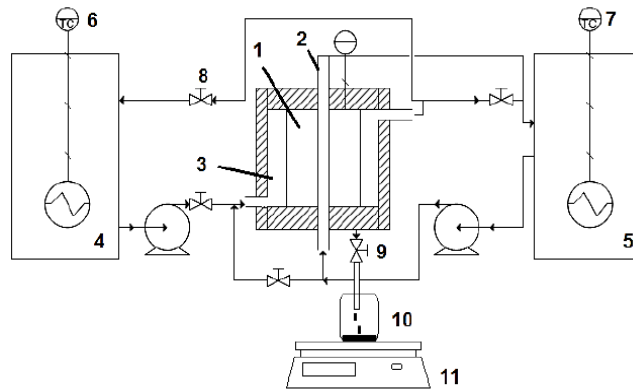
**Figura 14.** Aparato experimental crioconcentración progresiva con cristal semilla [63].

### 2.3.3. CRIOCONCENTRACIÓN POR BLOQUE

En este tipo de crioconcentración, el fluido se congela completamente y la temperatura del centro del producto se encuentra por debajo del punto de congelación.

Posteriormente el bloque, es descongelado y la fracción concentrada se separa de la fracción de hielo por gravedad, la cual puede ser asistida por otras técnicas para mejorar su eficiencia [1]. La crioconcentración en bloque ha sido catalogada como una tecnología prometedora y eficaz de concentración, para producir fluidos alimentarios concentrados con altas propiedades organolépticas y valor nutricional elevado. Una de las principales ventajas de esta técnica es la ausencia de partes móviles, como agitadores o bombas, lo que hace que sea una tecnología prometedora en lo que a costos de producción se refiere.

En la Figura 15 se observa un diagrama con el equipo de crioconcentración en bloque, que consta de un recipiente cilíndrico (1), una camisa interna (2) y externa (3), baños termostáticos (4 y 5) provistos de controles de temperatura (6 y 7), válvulas de control (8 y 9), recipiente de recogida de la muestra (10) y balanza para registrar el peso (11).



**Figura 15.**Diagrama de equipo para cristalización en bloque [36].

Una dificultad primordial a resolver en esta técnica es la baja eficiencia en recuperación de solutos que puede presentar por diversos fenómenos, como por ejemplo, la morfología del hielo.

## 2.4. PRINCIPALES TECNOLOGÍAS DE CRIOCONCENTRACIÓN

### 2.4.1. LOS PRINCIPALES TIPOS DE PROCESOS DE CONGELACIÓN

El proceso de congelación se puede clasificar en dos grupos: congelación directa y congelación indirecta. En la congelación directa, el refrigerante usado para enfriar la solución se mezcla directamente con la salmuera, mientras que durante la congelación indirecta, la energía de calor para la congelación se pasa a través de algún tipo de intercambiador de calor. El proceso de congelación directa incluye procesos de congelación de vacío, congelación refrigerante secundario y, mientras que el proceso de congelación indirecta incluye la congelación interna (que comprende crecimiento de la capa y cristalización en suspensión) y la congelación externa [31].

### 2.4.2. PROCESO DE CONGELACIÓN POR CONTACTO DIRECTO

Un refrigerante de hidrocarburo líquido, tal como butano, que no se mezcla con agua, se pone en contacto directo con el agua del mar y se vaporiza. La evaporación del hidrocarburo enfría el agua del mar por debajo de su punto de congelación y causa la formación de cristales de hielo. La suspensión de hielo-salmuera formada se bombea a una columna de lavado, donde el hielo se separa y se limpia por el agua de lavado y luego transportado al fusor como se muestra en la Figura 16. El vapor de hidrocarburo formado en el congelador se comprime y se calienta. Este vapor caliente se utiliza para derretir el hielo en el fusor.

Las principales ventajas de este método son una alta tasa de producción, el consumo de energía es pequeño porque no hay superficie de transferencia de calor implicada en el sistema, ausencia de piezas móviles [19]. Sin embargo, una de las principales desventajas de este sistema es la retención de parte del refrigerante en el hielo generando que el agua obtenida no sea potable.

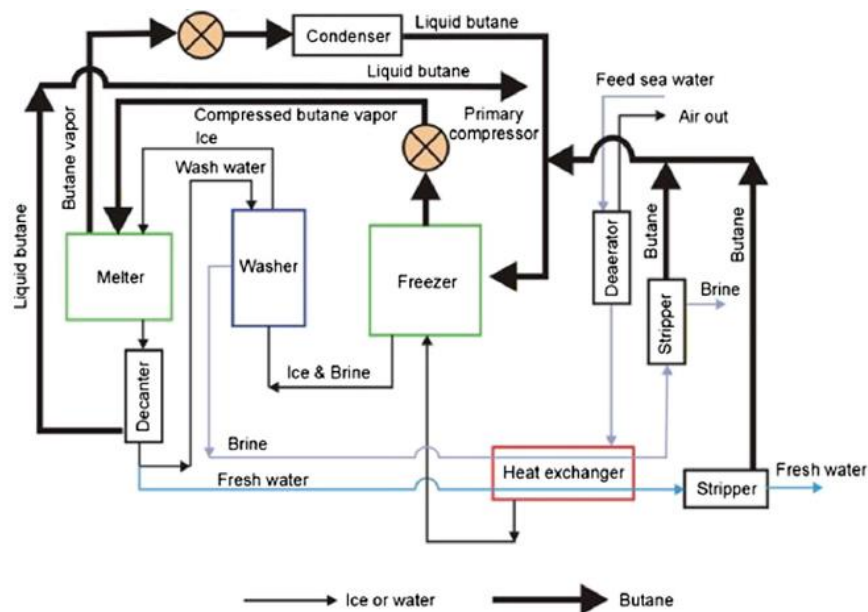


Figura 16. Diagrama esquemático de un proceso de congelación por contacto directo [31].

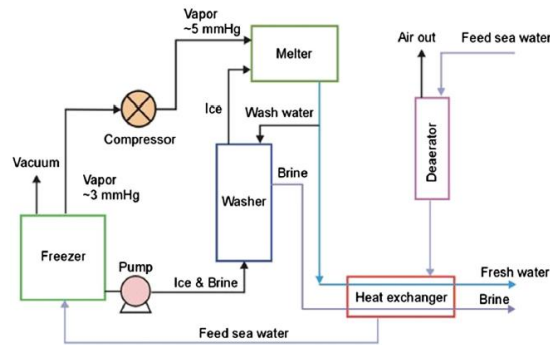
### **2.4.3. PROCESO DE CONGELACIÓN POR HIDRATO DE GAS**

El proceso de congelación por hidrato se puede prever como muy similar a un proceso de congelación por contacto directo que utiliza un refrigerante secundario [34]. En la sección de congelación, el gas y el agua se mezclan y se precipitarían los hidratos. Los hidratos de gas (o clatratos) son agregaciones cristalinas de hidrógeno unidos moléculas de agua alrededor de una molécula de gas central. Se han recomendado hidrocarburos con cuatro átomos de carbono [34]. Los cristales se separan físicamente del resto de salmuera, se lavan, y se derriten. Durante el proceso de fusión el gas se vaporiza lejos del agua y se puede recuperar para su reutilización.

### **2.4.4. PROCESO DE CONGELACIÓN AL VACÍO.**

Se emplea un alto vacío para vaporizar una parte del agua, que a continuación, proporciona el efecto de refrigeración como se requiere calor para vaporizar el agua de modo que la temperatura de la salmuera restante cae causando la cristalización (es decir, la formación de hielo) que se produzca. La presión en el recipiente se mantiene en el punto triple del agua de mar (aproximadamente 0,00051 bar y 2,1 ° C para un 3.5% en solución de sal de peso [44]). Teóricamente, la evaporación de 1 kg de agua produce aproximadamente 7 kg de hielo debido a la relación del calor latente de vaporización del agua para el calor latente de congelación es de aproximadamente 7: 1 [48]. Por lo tanto, la eficiencia de la producción de hielo es elevado para este equipo.

Como el agua es esencial se utiliza como refrigerante esto elimina los problemas de costos, abastecimiento, contaminación, separación, etc. del tercer fluido de proceso, utilizado en la congelación contacto directa [31]. Una serie de procesos de congelación de vacío se han desarrollado durante los últimos 50 años. El requisito principal de energía en el proceso es para la compresión del vapor (ver Figura 17). En el proceso de congelación de vacío el desaireador es esencial para eliminar los gases disueltos que podrían afectar la operación global del sistema. Un problema con estos sistemas es que el diseño del compresor es difícil debido al gran volumen específico de vapor de agua [44]. Con el fin de evitar estas dificultades varios procesos alternativos basados en la premisa básica de la congelación de vacío han sido diseñados.



**Figura 17.** Congelación al vacío- Proceso de compresión de vapor [23].

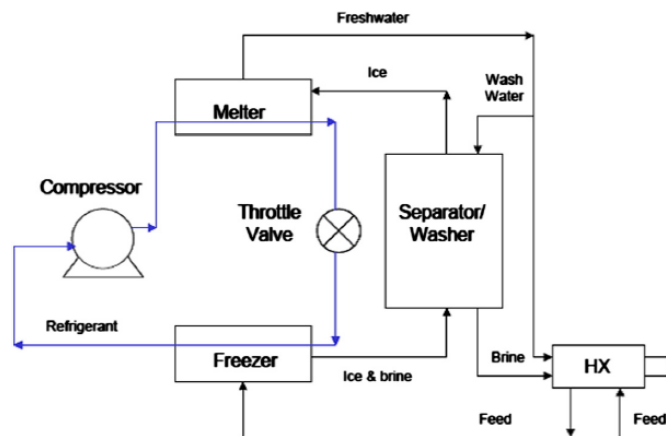
#### 2.4.5. PROCESO DE CONGELACIÓN POR CONTACTO INDIRECTO

La Figura 18 muestra el diagrama de flujo de proceso del equipo principal de un método simple de refrigeración indirecta. Un ciclo de refrigeración de compresión de vapor convencional independiente absorbe el calor de la agua de mar en la cámara de congelación y luego entrega calor a los cristales de hielo separados en la unidad de fusión. La unidad de cámara de congelador y de fusión simplemente representan el evaporador del ciclo de refrigeración y del condensador, respectivamente [31]. Por lo tanto, debe optimizarse la operación del compresor con el fin de mantener la temperatura del refrigerante por debajo de la requerida en la cámara de congelación y más alta que la que se requiere en la unidad de fusión.

Inicialmente se bombea el agua de mar entrante a través del intercambiador de calor a la cámara de congelación. Por lo tanto, la alimentación de agua de mar entrante inicialmente es preenfriada por el intercambiador de calor reduciendo la temperatura antes de entrar en la cámara de congelación. La temperatura del agua de mar se reduce aún más hasta que se alcanza una temperatura crítica. Como resultado, se forman los cristales de hielo dentro de la cámara de congelación. La mezcla de hielo, incluyendo cristales de hielo y salmuera de rechazo, se bombea a la unidad de separación donde los cristales de hielo y salmuera de rechazo se dividen en dos corrientes. La salmuera de rechazo es eliminada del sistema, mientras que la corriente de hielo se transfiere a la unidad de fusión donde el hielo absorbe el calor del refrigerante a través de una superficie de transferencia de calor, hacia la fusión del hielo en agua dulce, como el refrigerante se condensa. Antes de descargar el hielo derretido del sistema, se toma una pequeña cantidad de agua a la unidad de separación como licor de lavado. La

cantidad de licor de lavado deseada no supere el 5% del agua total del producto [25]. El agua restante entonces se toma de la unidad de fusión a la descarga de producto, pasando por el intercambiador de calor. Así, se reduce la temperatura de la entrada de la alimentación. Aunque el método de refrigeración indirecta es un proceso sencillo y simple, se encuentran una serie de desventajas en la aplicación de esta tecnología [54, 58]. Por ejemplo, el consumo de energía es relativamente alto, debido a la resistencia de la superficie de transferencia de calor entre el refrigerante y el agua salina [19]. Para aplicar esta tecnología, la cámara de congelación y fusión de la unidad deben construirse con superficies de transferencia de calor grande metálicas. Como resultado, el equipo se vuelve más complejo y costo de capital es prohibitivo [41, 58].

Esto incluye la complejidad en la operación y mantenimiento de las óptimas condiciones de funcionamiento. Modelado dinámico de este tipo de equipos, por tanto, sería beneficioso, pero esto es una operación difícil y complejo con pocos intentos para modelar los procesos [2]. Por lo tanto, este proceso es a menudo visto como no es factible para las aplicaciones de agua de mar [41, 58, 54].



**Figura 18.** Diagrama esquemático de un proceso de congelación por contacto indirecto [31].

#### 2.4.6. PROCESO DE CONGELACIÓN EUTÉCTICA

La cristalización de congelación eutéctica (EFC) anteriormente se la ha utilizado como una técnica de separación para soluciones acuosas y sólidos (hielo y sales) [24,43, 57]. Una solución acuosa se enfría a una temperatura eutéctica donde tanto la sal y el hielo se forman simultáneamente. La sal, siendo más densa que la solución y el hielo, se hunde hasta el fondo del cristalizador mientras el hielo, al ser menos denso, flota en la superficie. El proceso de EFC ha utilizado tanto la congelación directa e indirecta como medio para alcanzar condiciones eutécticas [43].

Los cristales de hielo pueden ser separados del licor madre, lavados y fundidos para producir una corriente de agua casi pura. El licor de madre contiene una sal pura, que se cristaliza en la temperatura eutéctica. Teóricamente, un 100% de rendimiento se puede obtener en un sistema binario, que es una de las ventajas del eutéctico tecnología de congelación.

En la tabla 2. se presenta el resumen de 13 investigaciones en desalinización por crioconcentración, publicados recientemente.



**Tabla 2.** Algunos artículos recientes relacionados con crioconcentración.

| Título, autores, año y lugar  | Objetivo  | Materiales y métodos  | Resultados  |
|---|---|---|---|
| <p>Laboratory investigation on freeze separation of saline mine waste water</p> <p>Nicholas Beier, David Segó, Rob Donahue, Kevin Biggar, 2007, Alberta, Canadá.</p> <p>[6]</p> | <p>Los objetivos de este estudio son: validar la separación por congelación lenta, investigar la influencia de variables experimentales como la velocidad de flujo del efluente, la concentración inicial de sal y la temperatura de congelación, y determinar el grado de separación posterior a la Concentración de sales durante los procesos de congelación y descongelación.</p> | <p>Se evaluó la separación de las salmueras residuales de minas a partir de la congelación en un canal por goteo en un cuarto frío. Los experimentos se llevaron a cabo a diferentes temperaturas de congelación, concentraciones de sal y velocidades de flujo.</p>  | <p>El proceso de congelación por goteo/descongelación desarrollado durante el experimento fue muy eficaz en la separación y Concentración de las sales en volúmenes pequeños. Para las soluciones congeladas a una temperatura ambiente de -15°C y con 3,000 mg/L (NaCl) o menos fue posible la eliminación del 80% de sales después de la fusión del 9% del hielo producido. Para las soluciones con concentraciones más altas (20.000 mg/L) fue posible el 80% de eliminación después de la fusión el 27% del hielo producido.</p>  |
| <p>Advances in sea water desalination technology</p> <p>Akili D. Khawaji, Ibrahim K. Kutubkhanah, Jong-Mihn Wie, 2008, Yanbu Al-Sinaiyah, Saudi Arabia.</p> <p>[26]</p>         | <p>En este trabajo se revisa el estado actual, las prácticas, los avances, las actividades de R&amp;D, y las perspectivas futuras de las tecnologías de desalinización de agua de mar con tecnología de última generación.</p>  | <p>Comercialmente, las dos tecnologías más importantes se basan: proceso térmico (MSF y MED) y procesos por membrana (RO). Se considera que los tres procesos MSF, RO, y (MED).</p> <p>Se han desarrollado procedimientos para desalinizar agua de mar, estos procesos importantes incluyen la congelación y evaporación solar.</p> <p>Mejoras tecnológicas que finalmente conducirá a una reducción sustancial de los costes de producción de agua desalinizada son las siguientes: Aspectos técnicos y económicos de los distintos procesos, Eficiencia de la energía y sistemas de cogeneración de desalinización de agua, Utilización de la energía solar y nuclear, tratamiento químico de la alimentación de agua de mar, Procesos de destilación térmica a alta temperatura, Diversos procedimientos para sistemas híbridos como MSF-RO, NF-RO, y MSF-NF-RO, Integración, optimización y la hibridación de electricidad, vapor y agua, La selección adecuada de materiales para la construcción y el desarrollo de materiales de menor costo, Mejora y desarrollo de RO membranas, Prevención y control de incrustaciones y corrosión.</p> | <p>Una serie de tecnologías de desalinización de agua de mar se han introducido con éxito durante las últimas décadas para aumentar los suministros de agua dulce en las regiones áridas del mundo. Debido a la limitación de los altos costos de desalinización, muchos países son incapaces de pagar estas tecnologías como un recurso de agua dulce. Sin embargo, actualmente el trabajo activo de R&amp;D está siendo realizadas por varias instituciones con el fin de mejorar constantemente las tecnologías y reducir el costo de la desalinización haciendo que las técnicas de desalinización de agua de mar sea asequible en todo el mundo.</p> |

|   |   |  |   |
|---|---|--|---|
| <p>Study on sea ice desalination technology</p> <p>Lixin Xie, Jia Ma, Fang Cheng, Pingli Li, Jie Liu, Weibin Chen, Shichang Wang, 2009, Tianjin, China.</p> <p>[30]</p>   | <p>Se investigaron tres métodos de desalinización de agua: ósmosis inversa, fusión lenta y desalinización por centrifugación.</p>   | <p>La mayoría de los experimentos para crioconcentración centrífuga y de fusión leve se llevaron a cabo en un banco a escala, mientras que el experimento de ósmosis inversa se llevó a cabo a escala piloto. Los datos encontrados durante la investigación pueden ser útiles para su aplicación en procesos industriales.</p>  | <p>En un experimento de desalinización centrífuga, la velocidad de rotación fue uno de los principales parámetros de control. El mejor resultado en términos de desalinización se obtuvo a una velocidad de rotación de 2000 rpm con una duración de 2-3 min. Cuando el hielo del mar se desala mediante fusión, la temperatura del medio ambiente y el tiempo fueron los factores dominantes. Al utilizar el proceso de ósmosis inversa, los sólidos disueltos totales de hielo podrían llegar a ser de aproximadamente 100 mg/L. Los resultados indican que los métodos de crioconcentración podrían disminuir la salinidad del agua de mar de 3 - 8% al 0,2 - 2% a un costo razonable.</p> |
| <p>Experimental study on factors affecting the quality of ice crystal during the freezing concentration for the brackish water</p> <p>Cong-shuang Luo, Wen-wu Chen, Wen-feng Han, 2010, Lanzhou y Tianjin, China.</p> <p>[32]</p> | <p>El objeto del estudio fue investigar los efectos de la temperatura de congelación, Concentración de la solución y temperatura inicial, sobre la calidad de hielo. Además se buscó determinar si el método de trituración de hielo y centrifugación (CIAC) puede mejorar la calidad de hielo.</p> | <p>Se utilizó un crioconcentrador progresivo con crecimiento unidireccional descendente.</p> <p>Se probaron los siguientes niveles de temperatura s de congelación: 4 °C, -8 °C, -12 °C, -16 °C, -20 °C y 24 °C.</p> <p>Se partió del análisis de muestras de agua salobre con diferentes concentraciones (800 ppm, 1.320 ppm, 2.420 ppm, 3.100 ppm, 3.350 ppm, 4.640 ppm, 6.480 ppm y 8350 ppm).</p>  | <p>La tasa de desalinización se correlacionó positivamente con la temperatura de congelación y negativamente con la velocidad de congelación, la Concentración inicial de sólidos, y el área de superficie del recipiente de congelación.</p> <p>Con la misma fracción sólida, la combinación de congelación y CIAC (trituración del hielo y centrifugación) puede mejorar en gran medida la recuperación de solutos del hielo.</p>   |
| <p>A case study for treating a reverse osmosis brine using Eutectic Freeze Crystallization EFC—Approaching a zero waste process.</p> <p>D.G. Randall, J. Nathoo, A.E. Lewis, 2010, Ciudad del Cabo, Sudáfrica.</p> <p>[43]</p>    | <p>En este trabajo se describe el uso de la tecnología EFC (Crioconcentración eutéctica) para tratar una salmuera generada a partir de una planta de ósmosis inversa (RO) que actualmente está siendo tratada en un estanque de evaporación.</p>  | <p>Se propuso un sistema multietapa para lograr la desalinización del efluente de la planta de RO. Las concentraciones de cationes y aniones se midieron usando plasma acoplado inductivamente a espectrometría de masas (ICP-MS). Los experimentos se realizaron en un reactor de vidrio con chaqueta de 1,5 L. Se utilizó un dispositivo de registro de temperatura de 175-177 Testo para medir la temperatura de la solución del reactor. Se utilizó un agitador IKA con control de velocidad variable e impulsor de 4 cuchillas para proporcionar una mezcla adecuada. Se utilizó una velocidad de agitación de 250 rpm. El enfriamiento se consigue con una unidad termostática Lauda RE207 que circula continuamente el refrigerante (Kryo40) a través de la camisa del reactor.</p> | <p>El proceso es capaz de producir agua potable, así como salmuera de alta Concentración, con un menor consumo de energía que la cristalización por evaporación.</p> <p>La conversión total estimada de la corriente de desechos generados del proceso de ósmosis inversa RO respecto a los productos viables fue de 99,9%.</p> <p>Se utilizó un sistema de 3 etapas de desalinización, logrando un 96% de la recuperación del soluto.</p> <p>Se encontró que EFC puede ahorrar hasta un 60% de los costos de energía en comparación con la evaporación. Además, el coste de inversión sólo aumentó en un 7%.</p>   |
| <p>Parametric study of the sweating step in the seawater desalination process by indirect freezing</p>  | <p>Se estudió el efecto de parámetros cinéticos que influyen en la sudoración del hielo como la Concentración inicial</p>   | <p>Se realizaron experimentos con capas de hielo producidos a partir de soluciones de agua-NaCl (35 g/kg de NaCl). Se investigó el efecto de los</p>   | <p>La combinación de las medidas de congelación y condensación en condiciones óptimas dio como</p>  |

|  |  |  |   |
|--|--|--|---|
| <p>Youssef Mandri, Anouar Rich, Denis Mangin, Souad Abderafi, Christine Bebon, Naoual Semlali, Jean-Paul Klein, Tijani Bounahmidi, Ahmed Bouhaouss, 2011, Villeurbanne, Francia y Rabat, Marruecos.</p> <p>[33]</p>  | <p>de hielo, la temperatura de sudoración y el tiempo. Se usó un diseño experimental y un modelo estadístico para calcular el peso del hielo y su pureza.</p>  | <p>parámetros de funcionamiento. Se empleó un diseño experimental estadístico para cuantificar la influencia de los parámetros y encontrar las condiciones óptimas de funcionamiento que conducen a una capa de hielo que satisface los estándares de potabilidad. Dado que la impureza era NaCl, el criterio de optimización fue una salinidad final por debajo de 0,5 g/kg por lo que se tuvieron en cuenta las normas de potabilidad.</p>   | <p>resultado una capa de hielo de salinidad inferior a 0,5 g/kg en menos de 23 h.</p>   |
| <p>Sea water desalination by dynamic layer melt crystallization: Parametric study of the freezing and sweating steps</p> <p>Anouar Rich, Youssef Mandri, Denis Mangin, Alain Rivoire, Souad Abderafi, Christine Bebon, Naoual Semlali, Jean-Paul Klein, Tijani Bounahmidi, Ahmed Bouhaouss, Stéphane Veessler, 2012, Marsella, Francia y Rabat, Marruecos.</p> <p>[47]</p> | <p>Este trabajo tiene como objetivo desarrollar un criocentrador de película por lotes para la desalinización de agua de mar.</p>  | <p>Los experimentos se realizaron con soluciones de agua/NaCl y con muestras de agua de mar de Niza, Rabat y Marsella. El cristizador piloto consta de un tubo enfriado sumergido en un tanque cilíndrico de doble camisa. La solución se vierte en el tanque y la cristalización tiene lugar en la superficie externa del tubo, mediante la aplicación de una rampa de enfriamiento en el tubo. La solución se agita por burbujeo. Todo el proceso implica la etapa de congelación, lo que lleva a la cristalización de la capa de hielo y a la sudoración, que consiste en la purificación de la misma por la fusión de las zonas impuras.</p> | <p>Tres experimentos alcanzaron salinidades inferiores a 0,5 g/kg, satisfaciendo los estándares de agua potable. La duración de todo el proceso se redujo a sólo 8h (5 horas para congelar y 3 horas para la sudoración), con un rendimiento de sudoración aproximadamente del 50%.</p>   |
| <p>A comparative life cycle assessment of eutectic freeze crystallization and evaporative crystallization for the treatment of saline wastewater.</p> <p>M.J. Fernández-Torres, D.G. Randall, R. Melamu, H. von Blottnitz, 2012, Ciudad del Cabo, Sudáfrica</p> <p>[13]</p>  | <p>La investigación buscaba comparar, mediante un estudio de análisis de ciclo de vida, la criocentración (EFC), una tecnología en fase de desarrollo, con la evaporación multi-efecto (CE) aplicada en salmueras provenientes de minas.</p> | <p>La metodología de estudio se acoge a las fases propuestas por norma para la realización de estudios de análisis de ciclo de vida (LCA) Tanto la criocentración como la evaporación se estudian a través de una simulación de las operaciones que tiene en cuenta la presencia de diferentes tipos de sales en la salmuera.</p>  | <p>Los resultados del análisis de ciclo de vida (LCA) muestran que para la solución de sulfato de sodio modelada 4% (w/w), el proceso de criocentración (EFC) requiere 6-7 veces menos recursos energéticos que la Concentración por evaporación (CE). También muestran que la criocentración genera menos problemas de efecto invernadero, y que es útil tener sistemas de regeneración energética para optimizar el consumo energético de la operación.</p> |

|   |  |  |   |
|---|--|--|---|
| <p>A conceptual demonstration of freeze desalination membrane distillation (FDeMD) hybrid desalination process utilizing liquefied natural gas (LNG) cold energy.</p> <p>Peng Wang, Tai-Shung Chung, 2012, Singapur</p> <p>[58]</p> | <p>Se estudió la viabilidad del proceso de desalinización híbrida de crioconcentración y desalinización por membrana (FD-MD).</p>  | <p>Se propone un proceso de desalinización híbrido que comprende la crioconcentración y desalinización por membrana (FD-MD) usando energía de residuos liberados de regasificación de gas natural licuado (GNL). El Concepto de esta tecnología se llevó a cabo a partir de contacto indirecto para la desalinización por congelación (CIFD) y contacto directo para la destilación por membrana (DCMD).</p> | <p>Se produjo agua potable a partir del montaje híbrido con una recuperación de agua de 71,5%. Se obtiene agua ultra pura con una baja salinidad de 0,062g/L y con alta eficiencia energética, ya que se requiere menos energía en comparación con la tecnología actual si se aplica crioconcentración.</p> <p>La adición de hielo nucleada es un método útil para mejorar la cinética de cristalización en los experimentos.</p>   |
| <p>Freeze desalination: An assessment of an ice maker machine for desalting brines.</p> <p>P.M. Williams, M. Ahmad y B.S. Connolly, 2012, Swansea, Reino Unido.</p> <p>[60]</p>   | <p>Se investiga el potencial de una fábrica de hielo para desalar varios tipos de salmueras: soluciones de cloruro de sodio, agua de mar del golfo Árabe (AG) y salmueras residuo de osmosis inversa (OI). Se estudió la influencia de varios parámetros incluyendo el tiempo de cristalización, la concentración inicial y la velocidad de alimentación sobre la purificación de los cristales de hielo y el rendimiento y las proporciones de agua recuperada.</p> | <p>Se investiga el potencial de una fábrica de hielo para desalar varios tipos de alimentación del proceso incluyendo soluciones de cloruro de sodio, agua de mar del golfo Árabe y salmueras producto de ósmosis inversa.</p> <p>Uso de la fábrica de hielo discontinua K40 (AGH327, Jacuzzi) que consume 0,19 kWh por kg de cubo de hielo.</p>   | <p>El proceso fue útil en la concentración de salmuera de ósmosis inversa y para la producción de una corriente de reciclado para su posterior procesamiento.</p> <p>La Concentración de la alimentación tiene una influencia significativa sobre las relaciones de rechazo de sal y recuperación de agua. Para las muestras de alimentación con baja concentración de sal, las relaciones de rechazo de sal y recuperación de agua dependen significativamente del caudal.</p> |
| <p>Application of progressive freeze-concentration for desalination.</p> <p>Ryosuke Fujioka, Li Pang Wang, Gjergj Dodbiba, Toyohisa Fujita, 2013, Tokio, Japón</p> <p>[15]</p>  | <p>La investigación tuvo como objeto el estudio del efecto de tres parámetros (la velocidad de avance del frente de hielo (U), la velocidad circunferencial del agitador (<math>U_r</math>), y la concentración inicial (C0)) en la crioconcentración progresiva vertical de salmueras.</p>  | <p>Se utilizó un concentrador progresivo vertical. Los factores estudiados fueron la velocidad de avance del frente de hielo (U) cambió de 0,5 a 2,0 cm/h. La concentración inicial (C0) se fija en 3.5% en peso. Como variables de respuesta se tuvieron la constante efectiva de partición <math>\bar{K}</math>, y la constante de partición intrínseca.</p>   | <p>Se encontró que a mayor velocidad de avance del frente de hielo se presentan mayores impurezas transferidas al mismo. A mayor velocidad del agitador, mayor pureza del hielo resultante. Sin agitación no se presentó efecto en la desalinización. A menor concentración inicial, mayor efecto en la desalinización</p>  |

|   |   |  |  |
|---|---|--|--|
| <p>Technology for freeze concentration in the desalination industry</p> <p>Paul M. Williams, Mansour Ahmad, Benjamin S. Connolly, Darren L. Oatley-Radcliffe, 2015, Safat, Kuwait</p> <p>[61]</p> | <p>En este trabajo se presenta los principios básicos de los procesos de crioconcentración. Por último, el documento analiza las futuras aplicaciones de crioconcentración y discute la posibilidad de aplicación a residuos de salmuera salina alta en tecnología híbrida.</p> | <p>La desalinización por congelación es basada en el hecho de que los cristales de hielo se componen esencialmente de agua pura. Durante el proceso de congelación, sales disueltas quedan excluidos durante la formación de cristales de hielo que conduce a una separación de hielo y salmuera</p> <p>La clasificación según el proceso de congelación utilizado: (i) congelación por contacto directo, (ii) la congelación al vacío, (iii) congelación por contacto indirecto, y (iv) la separación eutéctica.</p> <p>La ventaja clave cuando se habla de la desalinización es que la separación por congelación teóricamente utiliza mucha menos energía que otros procesos y también elimina los problemas de incrustaciones y corrosión en el sistema de tuberías debido a las bajas temperaturas de uso.</p> <p>La tecnología de separación de congelación más reciente está ampliamente disponible para su uso en diversos sectores industriales, aunque la mayoría se utiliza en la elaboración de alimentos y desalinización.</p> <p>Existen dos métodos básicos para la formación de cristales de hielo en las soluciones que se utilizan en la industria alimentaria. El primero es conocido como cristalización en suspensión y el segundo es la cristalización de hielo sobre una superficie fría.</p> <p>A pesar de los mejores esfuerzos, la desalinización es costosa y en gran medida ineficaz. Con el fin de hacer que la tecnología sea más atractiva, la energía total y el análisis económico de los procesos deben hacerse junto con el desarrollo de los procesos híbridos, posiblemente con los sistemas de destilación solar o RO.</p> | <p>En este documento se ha descrito el proceso de crioconcentración y sus características. A pesar de que el proceso ofrece numerosas ventajas, incluyendo el uso de baja energía y baja temperatura, el proceso de desalinización por congelación actualmente no está siendo tomado en cuenta en la industria de la desalinización. Los principales factores que afectan a la utilización del proceso de congelación parecen ser el coste de capital y la complejidad del proceso.</p> <p>De los trabajos recientes que ha sido evaluado en el presente documento, un área donde la crioconcentración parece tener una buena oportunidad para el éxito está en técnicas híbridas, donde el proceso de congelación se combina con otros métodos de desalinización. Estas tecnologías híbridas tienen el potencial de aumentar el rendimiento total de la planta e introducir la perspectiva de reducir tanto el uso de las fuentes de agua naturales y los residuos de estos sistemas.</p> |
|---|---|--|--|

## ESTRUCTURA DEL TRABAJO

### 3. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo final de máster consiste en el estudio de la desalinización de soluciones de sal común (como fluido simulación de agua de mar) mediante un sistema de crioconcentración progresiva de contacto indirecto.

#### **Objetivos específicos:**

- Analizar el efecto de los factores: Concentración inicial de la solución, temperatura del refrigerante y velocidad de giro, sobre los parámetros de estudio (coeficiente medio de distribución, consumo energético y eficiencia de la crioconcentración).
- Modelizar el proceso de concentración por medio de una expresión que permita predecir la concentración de sólidos en el hielo a partir de los factores analizados.
- Establecer las condiciones óptimas de trabajo del proceso de crioconcentración progresiva en el equipo ensayado.
- Explorar las condiciones de trabajo para obtener agua apta para consumo

## **4. MATERIALES Y METODOS**

### **PLAN DE TRABAJO**

Para conseguir los objetivos descritos, el plan de trabajo realizado es el siguiente:

- a) Establecer curva relación concentración sal-conductividad eléctrica
- b) Equipar una instalación de crioconcentración progresiva convencional con materiales cedidos por la planta piloto de industrias alimentarias de la escuela superior de agricultura de Barcelona (ESAB).
- c) Fijar las condiciones de funcionamiento (rango de temperatura , concentración inicial, velocidades de giro, cantidad utilizada de la solución y la duración de los ensayos)
- d) Diseño experimental.
- e) Una vez obtenidos los resultados experimentales se analizarán con el programa Minitab 16.

#### 4.1. METODOLOGÍA

La metodología experimental de los ensayos realizados se indica de forma general y esquemática en la siguiente Figura 19.

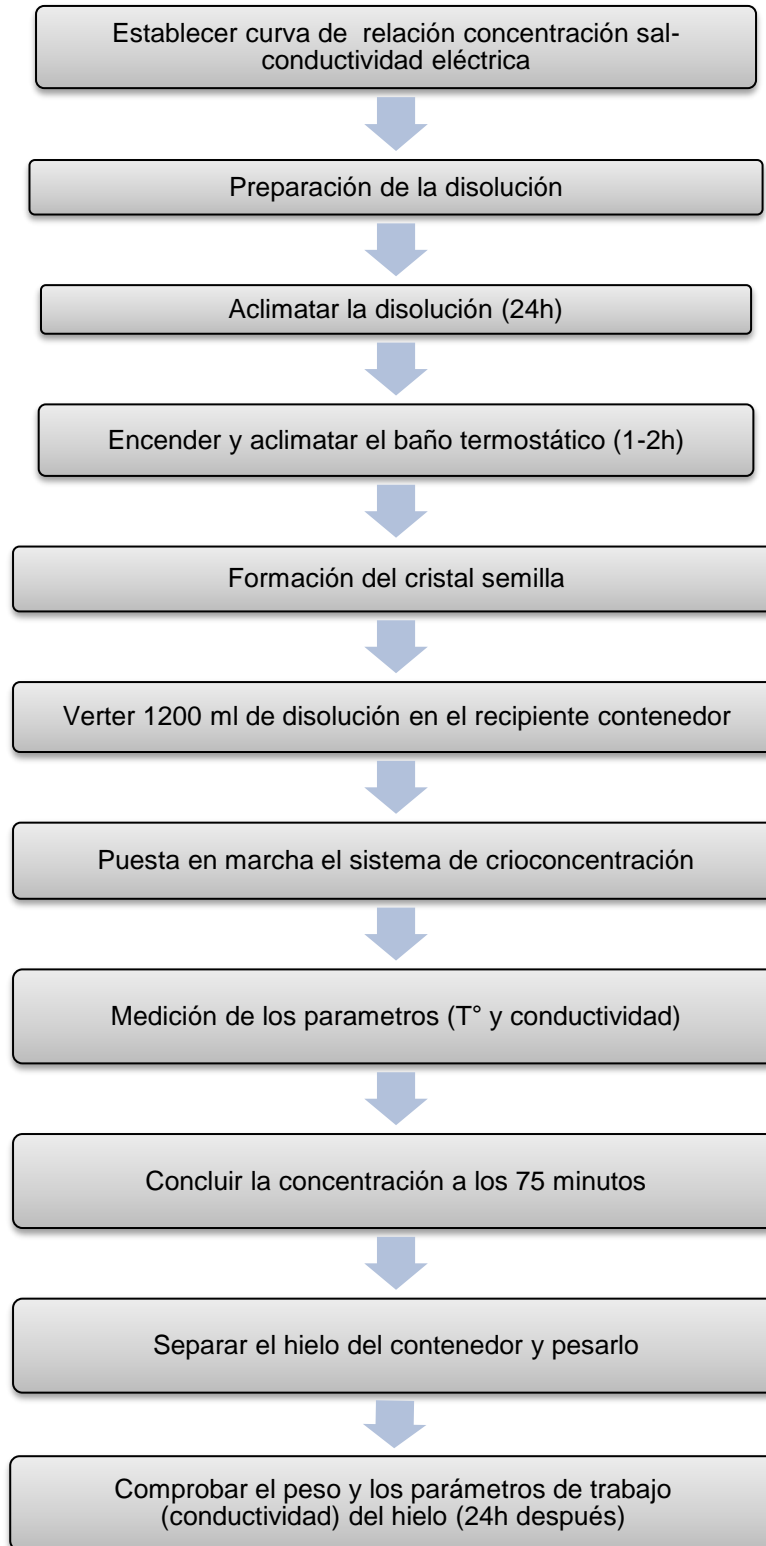


Figura 19. Diagrama experimental.

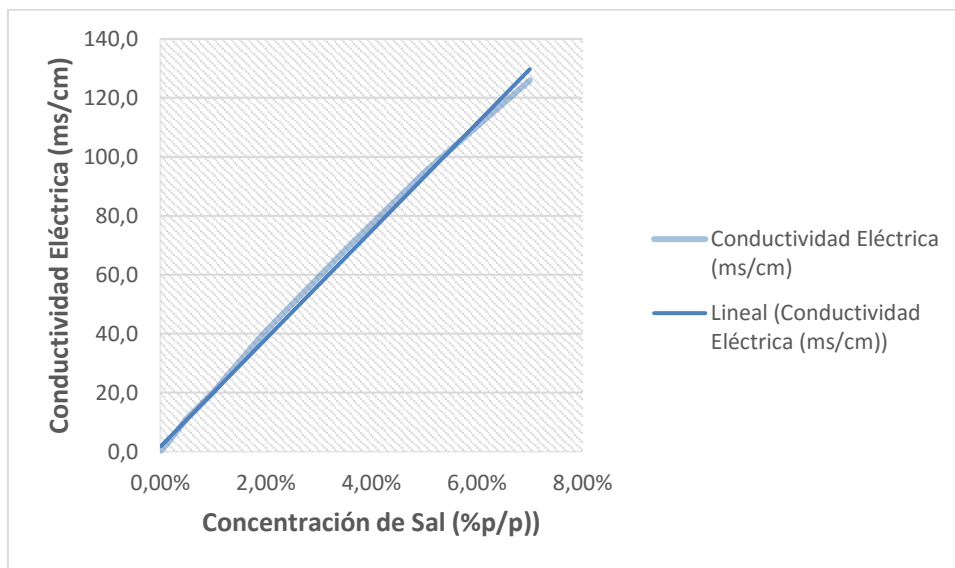


A continuación se describirá detalladamente el organigrama desarrollado.

- **Establecer curva de relación concentración sal-conductividad eléctrica**

Para establecer la curva de relación concentración sal-conductividad eléctrica se prepararon las siguientes disoluciones de sal común: 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 1.8, 2, 3.5, 5, 7 %p/p. Una vez preparadas las disoluciones se procedió a medir por triplicado la conductividad eléctrica por cada disolución.

Para la elaboración de la curva se procedió a promediar los resultados con el fin de elaborar una ecuación de regresión.



**Figura 20.** Curva de relación concentración sal - conductividad eléctrica.

Con el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) ajustado se puede decir que el modelo explica un 99.76% de la variable de respuesta, indicando una fiabilidad óptima.

El modelo final de respuesta para predecir la conductividad eléctrica es mostrado en la Ecuación 4.1:

$$CE = 1829.1 * [ ] + 1.6662 \quad (4.1)$$

Donde:

CE: Conductividad eléctrica (ms/cm)

[ ]: Concentración de sal (%p/p)

Esta ecuación de regresión permite conocer por medio del valor de conductividad eléctrica la concentración en la que se encuentra la muestra, con este resultado se podrá calcular la concentración final de solución y la concentración final del hielo.

- **Preparación de la disolución**

Se trabajó con 3 disoluciones de sal común de 0.025, 1.76 y 3.5 %p/p.

Para ello, la disolución se realizó diluyendo sal común y agua destilada obteniendo al final 1200 ml de solución. Las cantidades utilizadas se especifican a continuación en la tabla 3.

**Tabla 3.** Cantidades utilizadas en la disolución.

| Sal común<br>(g) | Agua destilada<br>(ml) | Solución final<br>(ml) | Concentración<br>(%) |
|------------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| 0.3              | 1199.7                 | 1200                   | 0.025                |
| 21.12            | 1178.88                | 1200                   | 1.76                 |
| 42               | 1158                   | 1200                   | 3.5                  |

- **Aclimatación de la disolución**

Una vez preparada la disolución, se atemperó durante 24 horas en una cámara frigorífica a una temperatura de 1°C con la finalidad de facilitar las condiciones de trabajo en la crioconcentración.

- **Encender y aclimatar el baño termostático (1-2h)**

Cada ensayo tiene una duración de 75 minutos, previamente el baño termostático se aclimató a la temperatura requerida para iniciar los ensayos. Para trabajar con -6 °C el tiempo de aclimatación fue de 40-50 minutos aproximadamente, para trabajar con -10°C el tiempo fue de 60-70 minutos y por último, para empezar a trabajar con -14°C el tiempo de aclimatación fue de 90-100 minutos.

- **Formación de cristal semilla [63].**

La capa fina de hielo formado en las paredes laterales del contenedor fue formado de la siguiente manera:

- 1.- La temperatura del baño termostático se ajustó a  $-10^{\circ}\text{C}$ .
- 2.- Cuando marque los  $4^{\circ}\text{C}$  el display del baño termostático verter 1000 ml de agua destilada en el recipiente del contenedor.
- 3.- Entre los  $-8$  a  $-9^{\circ}\text{C}$  se formará de manera uniforme una capa de hielo con un grosor de  $3 \pm 1$  mm.
- 3.- Drenar por 1 minuto el restante de agua destilada sin congelar.

- **Verter 1200 ml de disolución en el recipiente contenedor**

Al estar el baño termostático aclimatado a la temperatura requerida, se procede a retirar de la cámara frigorífica la solución e inmediatamente introducirla en el recipiente contenedor que es parte del sistema de crioconcentración.

El tiempo entre retirar la solución de la cámara frigorífica y verterla en el recipiente contenedor es inferior a 1 minuto para evitar que los cambios de temperatura interfieran en el trabajo. Antes de empezar a crioconcentrar, se miden los parámetros de trabajo (temperatura, conductividad).

- **Puesta en marcha del sistema de crioconcentración**

De acuerdo a las condiciones de trabajo y una vez vertida la solución en el recipiente, se dispone a encender el agitador proporcionado de una varilla metálica agitadora y empezar el proceso de crioconcentración. Para asegurar la fiabilidad del aparato agitador se calibró la velocidad de giro (rpm) mediante un tacómetro digital PCE-DT62, las velocidades de giro utilizadas fueron 500, 1000 y 1500 rpm que corresponden a los niveles 1, 2 y 3 del aparato agitador. Para evitar transferencia de calor con el exterior a través del recipiente de vidrio, se diseñó un envoltorio aislante de polietileno.

Asimismo, se fabricó una cubierta de poliestireno que sirvió como tapa del recipiente de vidrio, de esta manera se evitó transferencia de masa (fluido alimentario), que provoca la agitación, con el exterior.

- **Medición de los parámetros de trabajo**

Se midieron de los parámetros de trabajo (temperatura y conductividad) cada 20 minutos.

Al empezar el proceso de crioconcentración, se dispone de un termómetro digital testo 925 con sonda tipo K y una pipeta Pasteur de vidrio para medir los parámetros de trabajo.

- **Concluir la concentración a los 75 minutos**

Una vez concluidos los 75 minutos, se retiró la varilla agitadora de la solución, y se midió por último, los parámetros de trabajo (temperatura y conductividad).

- **Separar el hielo del concentrado y pesarlo**

Una vez medidos los parámetros de trabajo, se procedió a la separación de la solución concentrada resultante del ensayo. Para ello, la solución se vertió en un recipiente de plástico previamente filtrada por una tela. Una vez separado el hielo del fluido concentrado, se midió la conductividad y la concentración de la solución final. El hielo resultante se pesó y almacenó en un recipiente de plástico a temperatura ambiente para ser medidos posteriormente. También se comprobó el balance de masa.

$$\text{Solución inicial (g)} = \text{Peso h (g)} + \text{Peso (g)}.$$

(4.2)

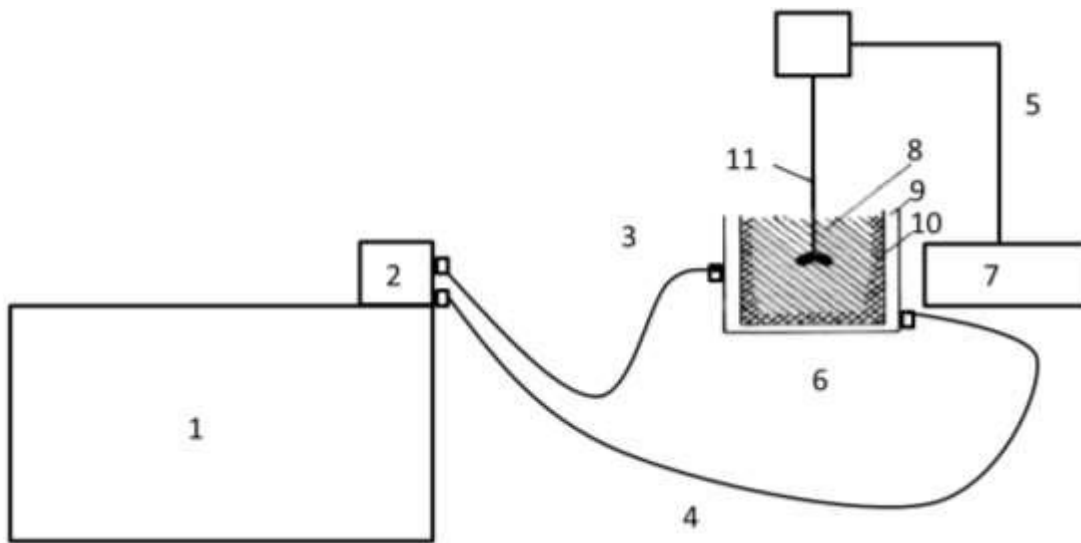
- **Comprobación del peso y los parámetros de trabajo del hielo**

Transcurridas 24 horas y antes de empezar un nuevo ensayo, se pesó el hielo formado ahora en estado líquido para comprobar si guardaba relación con el peso anterior y, se midieron la conductividad y la concentración retenidos en el hielo.

## 4.2. MATERIALES

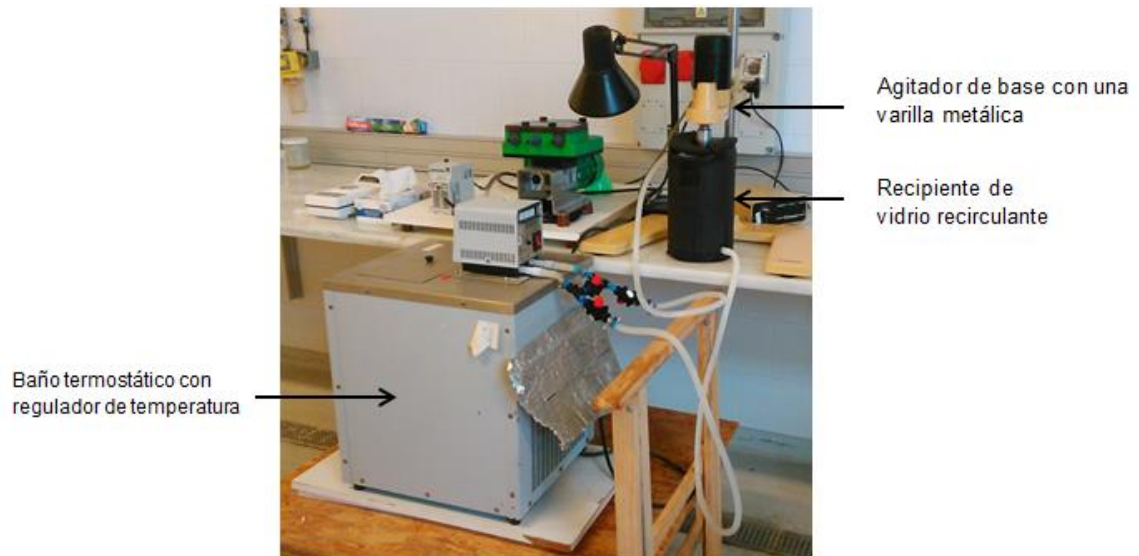
El sistema de crioconcentración descrito en la Figura 20 consta de un recipiente de vidrio recirculante (6) de dimensiones 115 mm  $\Phi$  interno y 230 mm de altura con una

capacidad de 2,4 l, dentro del cual circula de manera continua a través de unos conductores de goma de entrada (3) y de salida (4), una mezcla de etilenglicol-agua 50% (p/p) como fluido refrigerante (9). La temperatura y recirculación del fluido están controladas por un baño termostático (1) provisto de un regulador de temperatura (2). La agitación del fluido necesario para la concentración está a cargo de un agitador de base (5) provisto de un regulador del rango de velocidad de giro (7) de 500 a 5000 rpm. Está provisto de una varilla metálica (11) que está en contacto directo con el fluido alimentario (8). La formación y acumulación de hielo (10) se produce en las paredes del vaso refrigerante.

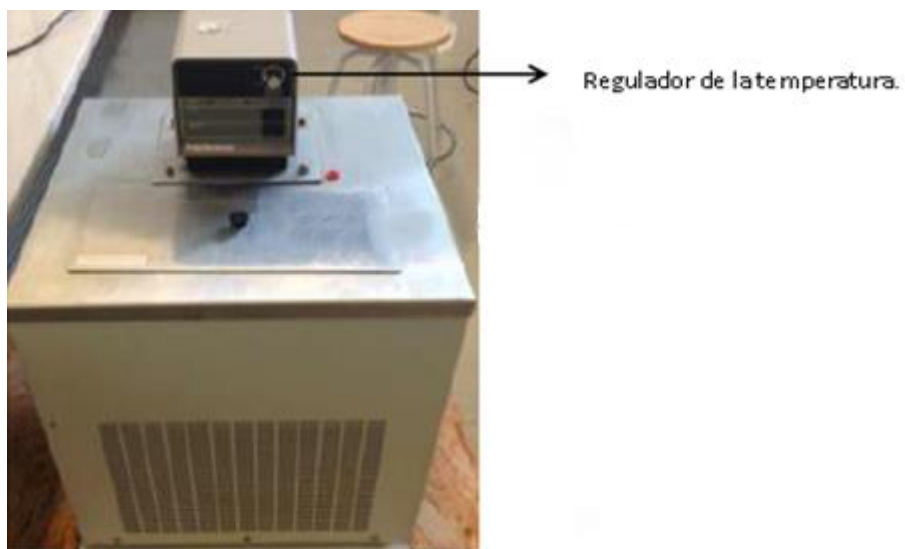


**Figura 21.** Esquema del equipo de crioconcentración.

En la siguiente (Figura 21.), se muestra el equipo real de funcionamiento antes de empezar a realizar los ensayos.



**Figura 22.** Equipo de crioconcentración.



**Figura 23.** Vista frontal del baño termostático.



Orificios de entrada y salida del fluido refrigerante.

|                           |  |
|---------------------------|--|
| Descripción               | Baño termostático POLYSCIENCE.<br>Modelo 9505-Estados Unidos.  |
| Especificaciones técnicas | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Rango de temperatura -30° C a 150° C</li> <li>▪ Estabilidad de Temperatura +/- 0,05° C</li> <li>▪ Precisión de lecturas +/- 0,5° C</li> <li>▪ Mezcla de 50% etilenglicol y agua.</li> <li>▪ Bomba de recirculación máximo 60Hz</li> </ul> |

Figura 24. Vista trasera del baño termostático.



|                           |   |
|---------------------------|---|
| Equipo                    | Agitador RGL 500  |
| Especificaciones Técnicas | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Potencia (W): 210/160</li> <li>▪ Rango de velocidad (rpm): 250-5000</li> <li>▪ Torque máximo (Ncm): 30</li> <li>▪ Viscosidad máxima (mPas): 40000</li> <li>▪ Peso incluido cabezal(kg): 3,9</li> <li>▪ Rango de temperatura: (°C): 0-40</li> <li>▪ Máxima humedad relativa: 95%</li> </ul> |

Varilla agitadora metálica

Regulador de la velocidad de giro (rpm)

Figura 25. Agitador.



|                           |  |
|---------------------------|--|
| Equipo                    | Vaso encamisado VidraFOC   |
| Especificaciones Técnicas | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Profundidad (mm) : 230</li> <li>▪ Diámetro exterior (mm) : 135</li> <li>▪ Diámetro interior (mm) : 115</li> </ul> |

Figura 26. Vaso encamisado.

#### Otros materiales utilizados:

- Datalogger.



|                           |  |
|---------------------------|--|
| Equipo                    | Datalogger testo 965   |
| Especificaciones técnicas | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Sensor: Pares thermo tipo K</li> <li>▪ Número de canales: 2</li> <li>▪ Parámetro: ° C/° F/K</li> <li>▪ Rango de medición: -100 a 1000° C</li> <li>▪ Exactitud: ±0,1° C</li> </ul> |

→ Sensor pares thermo (sonda)

Figura 27. Datalogger.



- **Tacómetro.**



|                           |  |
|---------------------------|--|
| Equipo                    | Tacómetro digital<br>Modelo PCE-DT62.  |
| Especificaciones técnicas | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Precisión (0,05% + 1 dígito)</li> <li>▪ Rango test RPM 2-99,999</li> <li>▪ Resolución 0,1 RPM</li> <li>▪ Distancia 50 mm - 500 mm</li> <li>▪ Consumo de energía 45mA</li> <li>▪ Temperatura 0°C- 50°C</li> <li>▪ Dimensiones 160x58x39</li> <li>▪ Peso 151 g</li> </ul> |

**Figura 28.** Tacómetro digital PCE-DT62.

- **Balanza de precisión KB-1200 2N.**



|                           |  |
|---------------------------|--|
| Equipo                    | Balanza de precisión<br>Modelo: KB 1200-2N KERN D-72336  |
| Especificaciones técnicas | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Peso máximo: 1210g</li> <li>▪ D = 0,01g</li> <li>▪ Dc: 9V</li> <li>▪ Fabricante: KERN (ALEMANIA)</li> </ul> |

**Figura 29.** Balanza de precisión KB-1200 2.

- **Conductímetro portátil CM35**



| Equipo                    | Conductímetro portátil CM35  |
|---------------------------|--|
| Especificaciones técnicas | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Conductividad: 0.01 <math>\mu\text{S}/\text{cm}</math>... 500mS/cm</li> <li>• Salinidad: 0.0... 1999 mg/l NaCl, 2.0...50.0 g/l</li> <li>• Error de medida (<math>\pm 1</math> dígito): Conductividad <math>\leq 0.5\%</math> v.m. (en la escala 0-10<math>\mu\text{S}/\text{cm}</math>, <math>\leq 0.02</math> <math>\mu\text{S}/\text{cm}</math>). Salinidad <math>\leq 2\%</math> v.m.</li> <li>• Sensor Pt 1000</li> <li>• Calibración: 1, 3 ó 3 patrones reconocidos automáticamente. 147 <math>\mu\text{S}/\text{cm}</math>, 1413 <math>\mu\text{S}/\text{cm}</math> y 12.88 mS/cm (a 25°C). Valores entre 10 y 35 °C</li> <li>• Alimentación: 2 pilas de 1.5 V, tipo AA</li> <li>• Temperatura de trabajo: 0-50°C</li> <li>• Peso: 200g.</li> </ul> |

**Figura 30.** Conductímetro portátil CM3.

- Recipiente de plástico
- Cronómetro
- Filtro de tela
- Pala de metal
- Pipeta Pasteur de vidrio
- Polietileno (aislante térmico)
- Poliestireno extruido
- Agua destilada
- Cloruro de sodio (sal común (Unión Salinera de España)) para las disoluciones patrón (0.025, 1.76 y 3.5 % de concentración en peso)

### 4.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para la recopilación y posterior análisis de los datos estadísticos se utilizó el programa informático Minitab 16 para Windows (Minitab, State College, PA, USA) y los resultados de los ensayos se expresaron como la media de las tres replicas  $\pm$  desviación estándar. En todos los test estadísticos se trabajó con un nivel de significación  $\alpha = 0,05$ .

El análisis estadístico se centró en la aplicación de la Metodología de Superficies de Respuesta la cual se utiliza para optimizar la variable de interés además de examinar la

relación entre una variable de respuesta y un conjunto de variables o factores experimentales.

Los métodos de superficie de respuesta se pueden utilizar para:

- Encontrar la configuración de factores (condiciones de funcionamiento) que produzca la "mejor" respuesta.
- Encontrar la configuración de factores que satisfaga las especificaciones de funcionamiento o proceso
- Identificar nuevas condiciones de funcionamiento que produzcan una mejora demostrada en la calidad del producto frente a la calidad alcanzada por las condiciones actuales
- Modelar una relación entre la respuesta y factores continuos y categóricos

Esto se logra al determinar las condiciones óptimas de operación del sistema.

Para determinar las condiciones óptimas para la crioconcentración progresiva de soluciones de salmuera, los ensayos se realizaron con niveles altos y bajos para los factores siguientes: concentración (% p/p), temperatura del refrigerante (°C) y velocidad de giro (rpm), de acuerdo con un diseño experimental factorial (diseño central compuesto).

El diseño central compuesto (DCC) de tres factores con dos niveles (alto: +1, bajo: -1), fue elegido para este diseño experimental. Los niveles codificados de las variables independientes se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Factores y niveles usados en el diseño experimental para el estudio de Concentración (%), Temperatura del refrigerante (°C) y Velocidad (rpm).

| Factores                             | Niveles |      |      |
|--------------------------------------|---------|------|------|
|                                      | -1      | 0    | +1   |
| Concentración(%<br>p/p)              | 0.025   | 1.76 | 3.5  |
| Temperatura del<br>refrigerante (°C) | -14     | -10  | -6   |
| Velocidad de giro<br>(rpm)           | 500     | 1000 | 1500 |

A continuación se detallan los niveles considerados en el presente estudio para cada factor:

**Concentración (Csi).**-se decidió trabajar con las siguientes concentraciones de soluciones de sal común por las siguientes razones: 0.025 %p/p (bajo: -1) por ser el valor paramétrico de cloruro en agua de consumo de acuerdo a la Directiva 98/83/CE: calidad de las aguas destinadas al consumo humano, 3.5 %p/p (alto:+1) es la misma concentración que la del agua del mar y 1.76% es el valor central entre el nivel bajo y alto.

**Temperatura del refrigerante (T).**-  $-14^{\circ}\text{C}$  (bajo:-1) se consideró esta temperatura por ser punto de referencia de estudios anteriores, para escoger el nivel (alto:+1) se tomó en cuenta la solución con mayor concentración (3.5 %p/p) ya que su punto de congelación es de  $-2^{\circ}\text{C}$  y considerando las pérdidas de calor que habría en el equipo se optó por usar  $-6^{\circ}\text{C}$ ,  $-10^{\circ}\text{C}$  es el valor central entre el nivel bajo y alto.

**Velocidad de giro (V).**- 500 rpm (bajo: -1) es la mínima velocidad permitida por el equipo agitador, 1500 rpm (alto: +1) es la máxima velocidad permitida por el equipo agitador y 1000 rpm es el valor central entre el nivel bajo y alto.

Para el modelo de primer orden, se ha considerado el diseño factorial  $2^3$  aumentado por tres puntos centrales. Para el modelo de segundo orden, se ha aumentado el diseño con seis puntos (diseño de estrella). De los valores mostrados en la tabla 4 y asumiendo un modelo polinomial de segundo orden, un total de 17 ensayos (3 réplicas) se llevaron a cabo para resolver la matriz y la evaluación de errores. Los experimentos fueron realizados aleatoriamente.

Una vez realizado el análisis de superficie de respuesta se aplicó el método de selección de variables. Para la selección de variables se realizó la regresión paso a paso en Minitab. El proceso estándar de esta regresión es agregar o quitar predictores en cada paso, Minitab para, cuando todas las variables no incluidas en el modelo tienen valores-p que son mayores a un valor alfa de entrada especificado y cuando todas las variables incluidas en el modelo tienen valores-p menores a un valor alfa de salida especificado. El método que se usó para ajustar el modelo fue: selección hacia adelante. Este procedimiento se inicia con un modelo vacío y en cada paso se agrega la variable más significativa, con un alfa de entrada de 0.25.

La razón por la que se escogió este método fue porque se logró un mejor ajuste del modelo, obteniendo un valor de  $R^2$  mayor.

#### 4.4. PARÁMETROS ESTUDIADOS

Los parámetros estudiados fueron el coeficiente medio de distribución, consumo energético y la eficiencia de la crioconcentración, los cuales son descritos a continuación.

- **Coeficiente medio de distribución ( $\bar{K}$ )**

Con el fin de evaluar el efecto de desalinización de una serie de experimentos, se introdujo coeficiente medio de distribución ( $\bar{K}$ ).

Es una medida de la cantidad de soluto que está ocluido en el hielo. Se define por la siguiente ecuación:

$$\bar{K} = \frac{C_{sh}}{C_{sf}} \quad (4.3)$$

El valor  $\bar{K}$  es de entre 0 y 1.  $\bar{K} = 0$  significa que hielo está completamente desalinizado, mientras que  $\bar{K} = 1$  significa que el proceso no tiene efecto en la desalinización [44].

- **Consumo energético (QE)**

Donde QE es el consumo de energía en kWh / kg hielo puro,  $Q_e$  es el consumo de energía medido en kWh, y  $M_p$  es la masa de hielo puro obtenido en kg [58].

$$QE = \frac{Q_e}{M_p} \quad (4.4)$$

- **Eficiencia de la crioconcentración (EFF)**

Es una medida de la recuperación de sólidos en la solución crioconcentrada respecto a la cantidad de sólidos que se han atrapado en el hielo [44].

$$EFF = \frac{C_{sf} - C_{sh}}{C_{sf}} \times 100 \quad (4.5)$$

## 5. RESULTADOS

El diseño experimental fue llevado a cabo para evaluar el efecto de la concentración en sal (% p/p), temperatura del refrigerante (°C) y velocidad de giro (rpm) sobre las variables de respuesta (QE,  $\bar{K}$ , EFF, Csh). El diseño experimental y los valores experimentales se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Diseño experimental y valores experimentales.

|                                 | °N de ensayo | Csi (% p/p) | T (°C) | V (rpm) | Valores experimentales |               |            |               |
|---------------------------------|--------------|-------------|--------|---------|------------------------|---------------|------------|---------------|
|                                 |              |             |        |         | QE (kWh/Kg)            | $\bar{K}$     | EFF (%)    | Csh (% p/p)   |
| 2 <sup>3</sup> diseño factorial | 1            | 0.025       | -14    | 500     | 0.43±0.01              | 0.0285±0.0055 | 97.15±0.55 | 0.0027±0.0005 |
|                                 | 2            | 3.5         | -14    | 500     | 0.43±0.00              | 0.34±0.04     | 66.50±4.02 | 2.40±0.25     |
|                                 | 3            | 0.025       | -6     | 500     | 0.44±0.01              | 0.0213±0.0030 | 97.87±0.31 | 0.0011±0.0002 |
|                                 | 4            | 3.5         | -6     | 500     | 0.40±0.04              | 0.31±0.02     | 69.31±1.50 | 1.36±0.04     |
|                                 | 5            | 0.025       | -14    | 1500    | 0.45±0.00              | 0.0253±0.0039 | 97.47±0.39 | 0.0035±0.0007 |
|                                 | 6            | 3.5         | -14    | 1500    | 0.44±0.01              | 0.28±0.03     | 71.81±3.06 | 2.20±0.15     |
|                                 | 7            | 0.025       | -6     | 1500    | 0.44±0.01              | 0.0331±0.0069 | 96.68±0.70 | 0.0016±0.0004 |
|                                 | 8            | 3.5         | -6     | 1500    | 0.46±0.02              | 0.22±0.01     | 78.29±1.32 | 1.06±0.06     |
| Diseño estrella                 | 9            | 0.025       | -10    | 1000    | 0.42±0.01              | 0.0183±0.0008 | 98.17±0.08 | 0.0012±0.0000 |
|                                 | 10           | 3.5         | -10    | 1000    | 0.42±0.00              | 0.29±0.03     | 71.07±2.74 | 1.60±0.18     |
|                                 | 11           | 1.76        | -14    | 1000    | 0.43±0.00              | 0.23±0.02     | 76.86±1.94 | 1.04±0.04     |
|                                 | 12           | 1.76        | -6     | 1000    | 0.44±0.00              | 0.28±0.02     | 71.70±1.83 | 0.73±0.07     |
|                                 | 13           | 1.76        | -10    | 500     | 0.41±0.00              | 0.30±0.04     | 69.74±3.60 | 0.95±0.04     |
|                                 | 14           | 1.76        | -10    | 1500    | 0.43±0.00              | 0.24±0.04     | 75.69±3.78 | 0.86±0.12     |
| Diseño central                  | 15           | 1.76        | -10    | 1000    | 0.44±0.03              | 0.22±0.02     | 77.84±1.92 | 0.78±0.16     |
|                                 | 16           | 1.76        | -10    | 1000    | 0.43±0.02              | 0.21±0.01     | 78.73±1.14 | 0.72±0.18     |
|                                 | 17           | 1.76        | -10    | 1000    | 0.44±0.01              | 0.22±0.00     | 77.57±0.17 | 0.68±0.01     |

Como se observa de manera general en la tabla 5, las concentraciones de sólidos en hielo más bajas para 0.025, 1.76 y 3.5 % p/p se logran a una temperatura de -6°C y a medida que aumenta la concentración inicial es necesario aumentar la velocidad de giro para tener una menor concentración de sólidos en hielo.

La Tabla 6. contiene los valores-p del test ANOVA de la regresión de los modelos inicial (o completo) y del reducido (después de haber aplicado el método de selección de variables hacia adelante). Los valores  $-p < 0.05$  indican los términos con efecto significativo.

**Tabla 6.** Valores-p del test ANOVA de la regresión de los modelos inicial y reducido.

| Termino            |                  | Valor $-p$ |           |       |       |
|--------------------|------------------|------------|-----------|-------|-------|
|                    |                  | Respuesta  |           |       |       |
|                    |                  | QE         | $\bar{K}$ | EFF   | Csh   |
| Modelo<br>Inicial  | <b>Constante</b> | 0.002      | 0.000     | 0.000 | 0.000 |
|                    | <b>Csi</b>       | 0.315      | 0.000     | 0.000 | 0.000 |
|                    | <b>T</b>         | 0.762      | 0.432     | 0.432 | 0.000 |
|                    | <b>V</b>         | 0.000      | 0.001     | 0.001 | 0.011 |
|                    | <b>Csi * Csi</b> | 0.871      | 0.000     | 0.000 | 0.497 |
|                    | <b>T * T</b>     | 0.009      | 0.787     | 0.787 | 0.202 |
|                    | <b>V * V</b>     | 0.871      | 0.071     | 0.071 | 0.086 |
|                    | <b>Csi * T</b>   | 0.652      | 0.048     | 0.048 | 0.000 |
|                    | <b>Csi * V</b>   | 0.047      | 0.002     | 0.002 | 0.015 |
|                    | <b>T * V</b>     | 0.262      | 0.640     | 0.640 | 0.618 |
| Modelo<br>Reducido | <b>Constante</b> | 0.000      | 0.000     | 0.000 | 0.000 |
|                    | <b>Csi</b>       | -          | 0.000     | 0.000 | 0.000 |
|                    | <b>T</b>         | -          | -         | -     | 0.000 |
|                    | <b>V</b>         | 0.000      | 0.000     | 0.000 | 0.010 |
|                    | <b>Csi * Csi</b> | -          | 0.000     | 0.000 | -     |
|                    | <b>T * T</b>     | 0.002      | -         | -     | -     |
|                    | <b>V * V</b>     | -          | 0.041     | 0.041 | 0.013 |
|                    | <b>Csi * T</b>   | -          | 0.043     | 0.043 | 0.000 |
|                    | <b>Csi * V</b>   | 0.040      | 0.002     | 0.002 | 0.014 |
| <b>T * V</b>       | -                | -          | -         | -     |       |

-: Este término no se aplica en el modelo

El modelo final reducido, tiene un valor mayor de  $R^2$  ajustado para todas las variables, como se observa en la Tabla 7, lo que significa que se ajusta mejor a los datos y que permite una mejor estimación de la respuesta predicha.

**Tabla 7.** Valores de  $R^2$  ajustados

| Termino         | $R^2$ ajustado |           |       |       |
|-----------------|----------------|-----------|-------|-------|
|                 | Resultados     |           |       |       |
|                 | QE             | $\bar{K}$ | EFF   | Csh   |
| Modelo Completo | 31.42          | 94.10     | 94.10 | 97.30 |
| Modelo Reducido | 35.65          | 94.34     | 94.34 | 97.36 |

Dentro del análisis estadístico los resultados obtenidos se muestran a continuación:

### CONSUMO ENERGÉTICO (QE)

Después de haber efectuado el análisis del diseño de superficie de respuesta tomando como respuesta el consumo energético (QE), en el modelo final reducido se observa que solo el factor individual (V), factor cuadrático (T\*T) y la interacción doble (Csi\*V) tienen efecto significativo sobre la variable respuesta ( $p < 0.05$ ), por lo que influyen significativamente en el consumo energético (ver Tabla 6).

Sin embargo, se observa que el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) ajustado no es muy alto, ya que se puede decir que el modelo explica un 35.65% de la variable de respuesta.

El modelo final de respuesta para predecir el consumo energético es mostrado en la Ecuación 7.5:

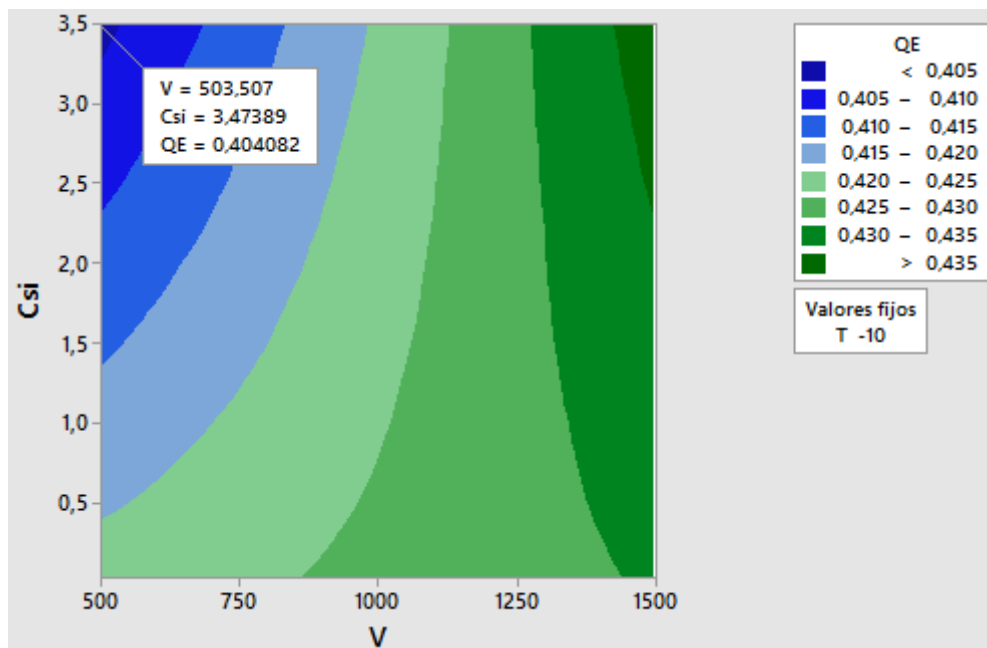
$$QE = 0.4871 + 0.000026 V + 0.000846 T*T + 0.000007 Csi*V$$

(6.6)

Utilizando la opción del optimizador de respuesta del Minitab se tiene que las condiciones óptimas de trabajo para minimizar el consumo energético son: concentración de sólidos en el fluido inicial de 3.5% p/p, temperatura del refrigerante



-9.63 °C y con una velocidad de giro de 500 rpm en el equipo ensayado. El valor de QE en estas condiciones es 0.40 kWh/Kg hielo.



**Figura 31.** Gráfica de contorno correspondiente al Consumo Energético (QE) según Concentración de sólidos en el fluido inicial (Csi) y Velocidad de giro (V), a una Temperatura de refrigerante (T) constante de -10°C.

La Figura 31. representa la gráfica de contorno correspondiente al Consumo Energético (QE) según Concentración de sólidos en el fluido inicial (Csi) y Velocidad de giro (V), a una temperatura del refrigerante (T) constante de -10°C. Se puede observar que el consumo energético disminuye al trabajar con una menor velocidad de giro (500rpm) y una elevada concentración de sólidos en el fluido inicial (3.5% p/p).

Cabe mencionar que, en el modelo final reducido, los factores individuales concentración de sólidos en el fluido inicial y la temperatura del refrigerante no tienen efecto significativo en el consumo energético, aunque sí su interacción.

Los resultados obtenidos de consumo energético muestran la misma tendencia que los reportados por estudios anteriores, de acuerdo con los valores promediados de consumo de energía experimental, el tratamiento de soluciones de NaCl con concentraciones de 0.5, 3.5, y 7 %p/p consume aproximadamente 0.43, 0.45, y 0.51 kWh/kg, respectivamente [60].

## COEFICIENTE MEDIO DE DISTRIBUCIÓN ( $\bar{K}$ )

Después de haber efectuado el análisis del diseño de superficie de respuesta tomando como respuesta el coeficiente medio de distribución ( $\bar{K}$ ), en el modelo final reducido se observa que solo los factores individuales (Csi y V), el factor cuadrático y las interacción dobles tienen efecto significativo sobre la variable respuesta ( $p < 0.05$ ), por lo que influyen significativamente en el coeficiente medio de distribución (ver tabla 6).

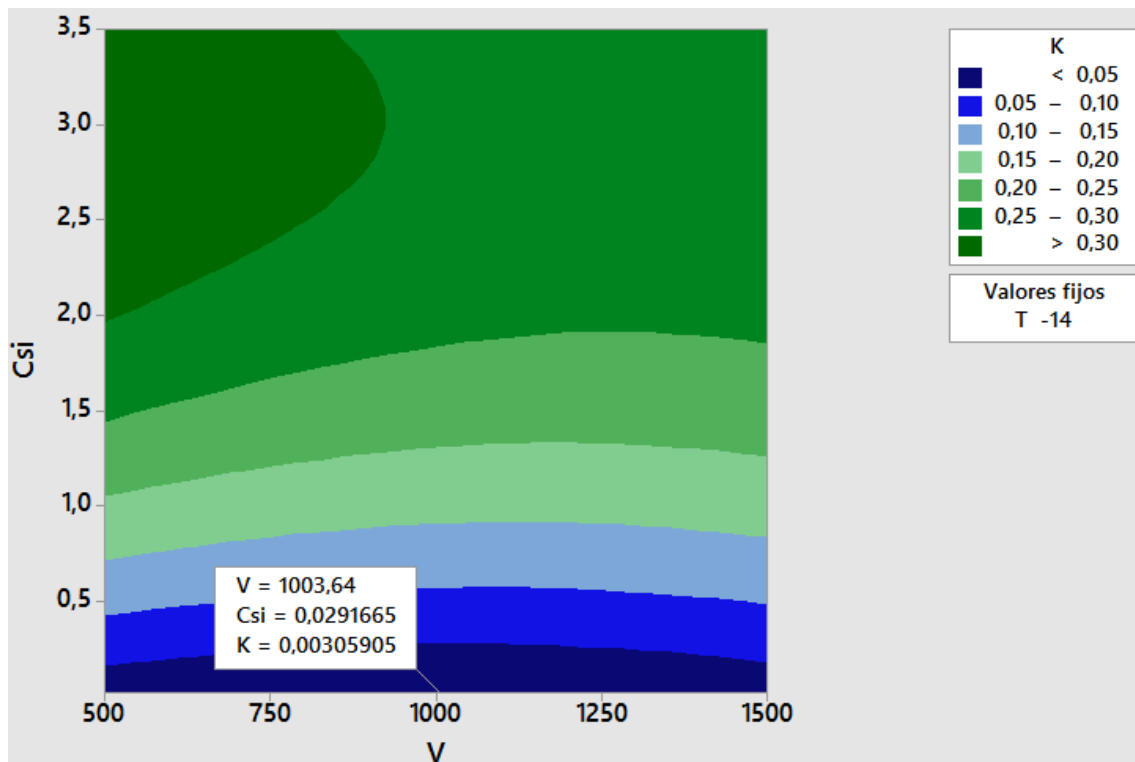
Con el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) ajustado se puede decir que el modelo explica un 94.34 % de la variable de respuesta, indicando un ajuste óptimo.

El modelo final de respuesta para predecir el coeficiente medio de distribución es mostrado en la Ecuación 7.6:

$$\bar{K} = 0.1021 + 0.1965 \text{ Csi} - 0.000155 \text{ V} - 0.03304 \text{ Csi}^2 - 0.001685 \text{ Csi} \cdot \text{T} - 0.000022 \text{ Csi} \cdot \text{V} \quad (6.7)$$

De acuerdo a los resultados se tiene que la temperatura del refrigerante dentro de los rangos utilizados en el experimento (-6, -10 y -14) no tiene mayor efecto en el  $\bar{K}$  por sí sola, pero sí tiene efecto al interactuar con las diferentes concentraciones de soluciones de sal.

Por lo que al utilizar la opción del optimizador de respuesta del Minitab se tiene que las condiciones óptimas de trabajo para minimizar el coeficiente medio de distribución son: concentración de sólidos en el fluido inicial 0.025% p/p, temperatura del refrigerante -14°C y con una velocidad de giro de 1005,05 rpm en el equipo ensayado. El valor de  $\bar{K}$  en estas condiciones es 0.0022.



**Figura 32.** Gráfica de contorno correspondiente al coeficiente medio de distribución ( $\bar{K}$ ) según Concentración de sólidos en el fluido inicial ( $C_{si}$ ) y Velocidad de giro ( $V$ ), a una Temperatura de refrigerante ( $T$ ) constante de  $-14^{\circ}\text{C}$ .

La Figura 32 representa la gráfica de contorno correspondiente al coeficiente medio de distribución ( $\bar{K}$ ) según Concentración de sólidos en el fluido inicial ( $C_{si}$ ) y Velocidad de giro ( $V$ ), a una temperatura del refrigerante ( $T$ ) constante de  $-14^{\circ}\text{C}$ . Se puede observar que el coeficiente medio de distribución disminuye al trabajar con una menor concentración de sólidos en el fluido inicial (0.025% p/p) y con una velocidad de giro (1005.05 rpm).

Los efectos de la concentración del soluto en  $\bar{K}$  pueden ser representado por el efecto de la depresión del punto de congelación [10]. Es decir que a mayor concentración del soluto en la solución inicial aumentará la depresión del punto de congelación y por ende el valor de  $\bar{K}$  aumentará.

La eficiencia de la desalinización incrementa cuando los efectos de la velocidad de avance del frente de hielo ( $U$ ) es baja, la velocidad circunferencial del agitador ( $U_r$ ) es alta, y la concentración inicial ( $C_0$ ) es baja, bajo estas condiciones el valor del  $\bar{K}$  será menor [15].

Sí el coeficiente medio de distribución disminuye significa que la cantidad de soluto capturado en la fase de hielo es menor por lo tanto, se puede decir que con un  $\bar{K} = 0$  significa que el hielo está completamente desalinizado.

### **EFICIENCIA DE LA CRIOCONCENTRACIÓN (EFF)**

Después de haber efectuado el análisis del diseño de superficie de respuesta tomando como respuesta la eficiencia de la crioconcentración (EFF), en el modelo final reducido se observa que solo los factores individuales (Csi y V), el factor cuadrático (Csi\*Csi) y las interacciones dobles de Csi con los otros dos factores tienen efecto significativo sobre la variable respuesta ( $p < 0.05$ ), por lo que influyen significativamente en la eficiencia de la crioconcentración (ver tabla 6).

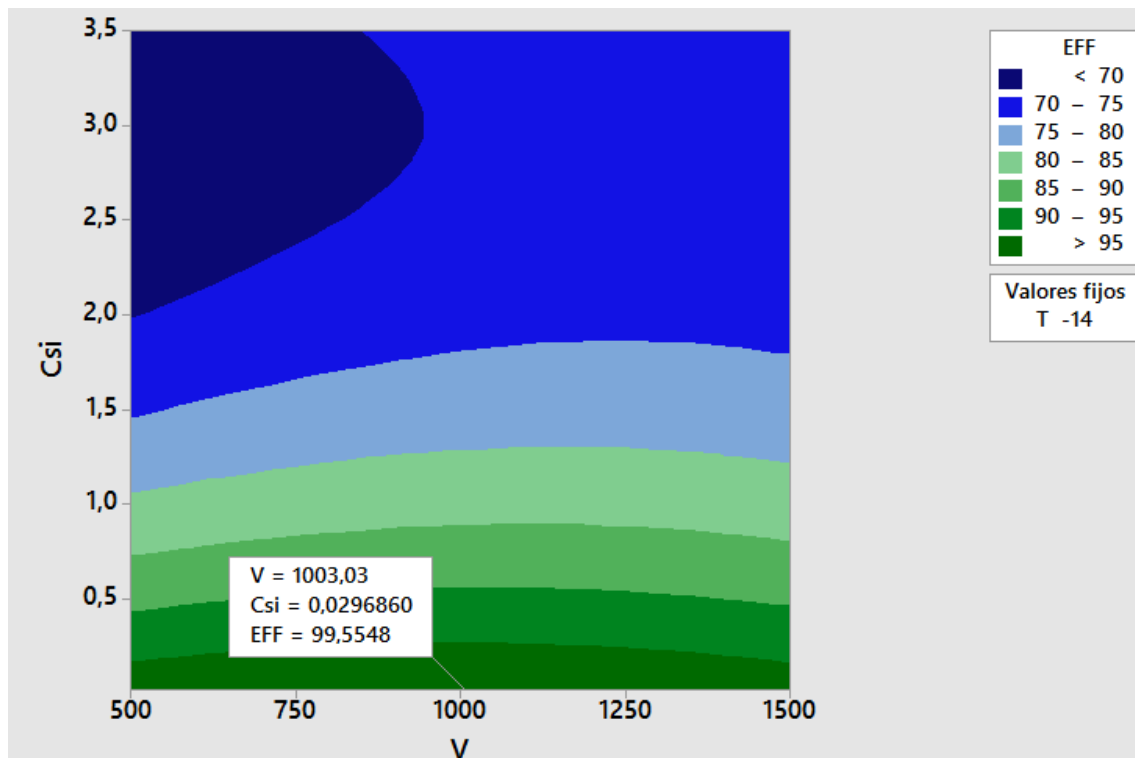
Con el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) ajustado se puede decir que el modelo explica un 94.34 % de la variable de respuesta, indicando un ajuste óptimo.

El modelo final de respuesta para predecir la eficiencia de la crioconcentración es mostrado en la Ecuación 7.7:

$$EFF = 89.79 - 19.65 Csi + 0.01546 V + 3.304 Csi*Csi + 0.1685 Csi*T + 0.002181 Csi*V \quad (6.8)$$

Utilizando la opción del optimizador de respuesta del Minitab se tiene que las condiciones óptimas de trabajo para maximizarla eficiencia de la crioconcentración son: concentración de sólidos en el fluido inicial 0.025% p/p, temperatura del refrigerante -14°C y con una velocidad de 1005.05 rpm en el equipo ensayado. El valor de EFF en estas condiciones es 99.77%, como se observa, de forma aproximada, en la Figura 33.

De acuerdo a los resultados se tiene que la temperatura del refrigerante dentro de los rangos utilizados en el experimento (-6, -10 y -14) no tiene mayor efecto en el proceso de crioconcentración por sí sola, pero sí tiene efecto al interactuar con las diferentes concentraciones de soluciones de sal.



**Figura 33.** Gráfica de contorno correspondiente a la eficiencia de la crioconcentración (EFF) según Concentración de sólidos en el fluido inicial (Csi) y Velocidad de giro (V), a una Temperatura de refrigerante (T) constante de  $-14^{\circ}\text{C}$ .

La Figura 33 corresponde a la gráfica de contorno correspondiente a la eficiencia de la crioconcentración (EFF) según Concentración de sólidos en el fluido inicial (Csi) y Velocidad de giro (V), a una temperatura del refrigerante (T) constante de  $-14$ . Se puede observar que el coeficiente medio de distribución disminuye al trabajar con una menor concentración de sólidos en el fluido inicial (0.025% p/p) y con una velocidad de giro (1005.05 rpm).

Cuando el valor de  $\bar{K}$  es bajo, el efecto de la desalinización incrementa [15].

### CONCENTRACIÓN DE SÓLIDOS EN HIELO (Csh)

Después de haber efectuado el análisis del diseño de superficie de respuesta tomando como respuesta la concentración de sólidos en hielo (Csh), en el modelo final reducido se observa que los factores individuales y las interacciones dobles tienen efecto significativo sobre la variable respuesta ( $p < 0.05$ ), por lo que influyen significativamente en la concentración de sólidos en hielo (ver tabla 6).

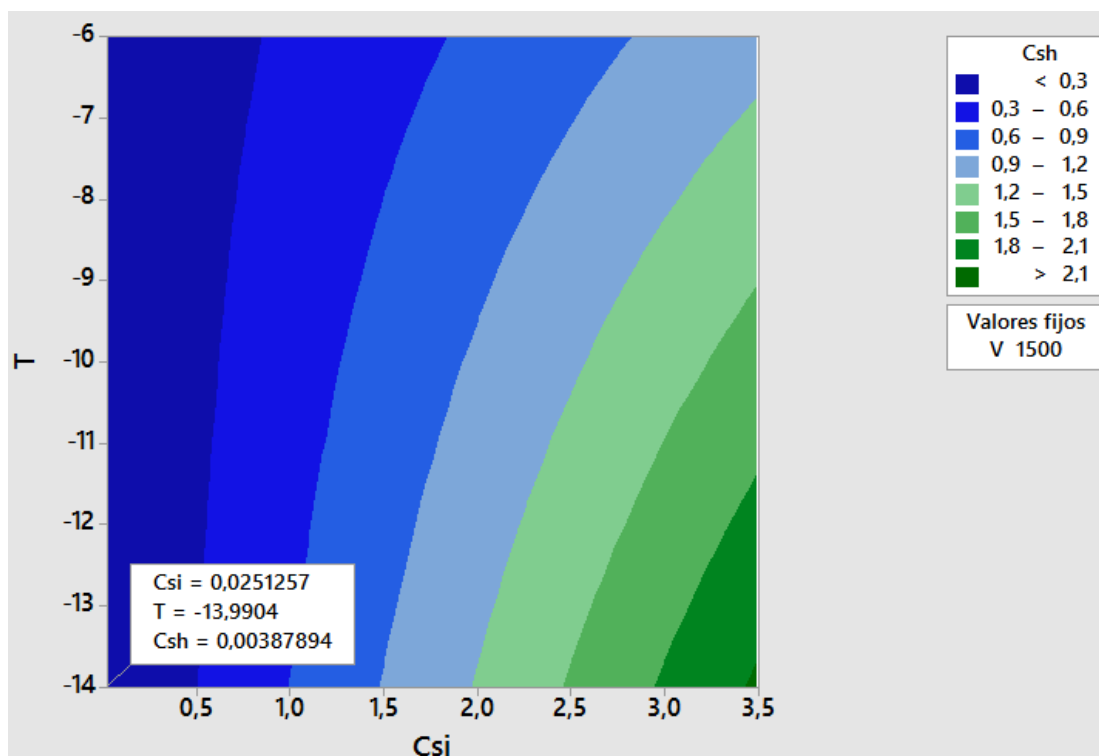
Con el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) ajustado se puede decir que el modelo final reducido explica un 97.36 % de la variable de respuesta, indicando un ajuste óptimo.

El modelo final de respuesta para predecir la concentración de sólidos en hielo es mostrado en la Ecuación 7.8:

$$C_{sh} = 0.331 + 0.1762 C_{si} + 0.00664 T - 0.000694 V - 0.03901 C_{si} * T - 0.000071 C_{si} * V \quad (6.9)$$

Utilizando la opción del optimizador de respuesta del Minitab se tiene que las condiciones óptimas de trabajo para minimizar la concentración de sólidos en hielo de son: concentración de sólidos en el fluido inicial 0.025% p/p, temperatura del refrigerante  $-14^{\circ}\text{C}$  y con una velocidad de giro de 1489.89 rpm en el equipo ensayado. El valor de  $C_{sh}$  en estas condiciones es 0.002 % p/p.

La concentración de sólidos en hielo es menor por la disminución de la diferencia entre la temperatura de la salmuera y el punto de congelación de la solución de alimentación,  $\Delta T$ , y por el aumento en la velocidad de giro.

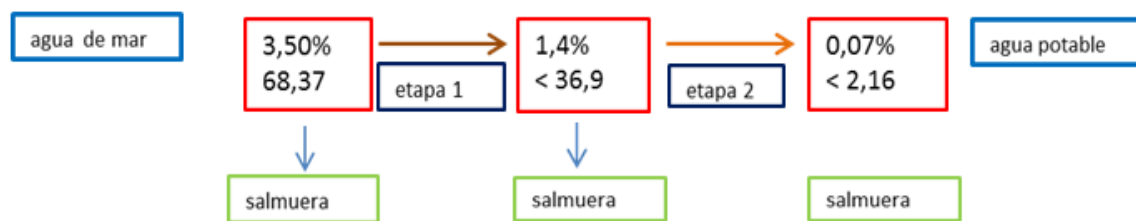


**Figura 34.** Gráfica de contorno correspondiente a la Concentración sólido en hielo ( $C_{sh}$ ) según Temperatura de refrigerante y Concentración de sólidos en el fluido inicial, a una velocidad de giro constante de 1500 rpm.

La Figura 34 representa gráfica de contorno correspondiente a la Concentración sólido en hielo ( $C_{sh}$ ) según Temperatura de refrigerante ( $T$ ) y Concentración de sólidos en el fluido inicial ( $C_{si}$ ), a una velocidad de giro ( $V$ ) constante de 1500 rpm. Se puede observar que la concentración de sólidos en hielo es menor al trabajar con una menor temperatura de refrigerante ( $-14^{\circ}\text{C}$ ), y con una menor concentración de sólidos en el fluido inicial ( $0.025\ \text{\%p/p}$ ).

### OBTENCIÓN DE AGUA APTA PARA CONSUMO HUMANO

A partir de la ecuación de regresión para  $C_{sh}$ , y tomando los parámetros de  $V$  (rpm) y de  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) en su valor óptimo, se podría plantear un esquema de crioconcentración en varias etapas, de manera que al final se obtuviera hielo cuya conductividad, o cuya concentración de sal estén por debajo de los límites fijados por la Directiva 98/83/CE para ser considerada agua apta para consumo humano.



**Figura 35.** Esquema de Crioconcentración progresiva para desalinización en dos etapas.

La Figura 35 muestra un posible esquema que permitiría la obtención de agua potable mediante crioconcentración en 2 etapas, dentro de los cuadros rojos figuran las concentraciones en  $\text{\% p/p}$  y la conductividad correspondiente en  $\text{ms/cm}$ . Teniendo en cuenta que el límite legal para considerar agua potable son  $2.5\ \text{ms/cm}$  se puede observar que en dos etapas se puede obtener hielos asimilable a agua potable.

## 6. CONCLUSIONES

Una variedad de tecnologías de desalinización se ha desarrollado durante los años como destilación térmica, separación de membrana, la congelación, electrodiálisis, etc. Comercialmente, las dos tecnologías más importantes se basan en los procesos de MSF (multi-stage flash distillation) y RO (reverse osmosis). Del agua desalada mundial, el 63.7% de la capacidad total es producido por procesos de membrana y 34.2% en los procesos térmicos [26].

La desalinización por crioconcentración tiene ventajas claves en comparación a otros procesos y es que teóricamente utiliza mucha menos energía y también elimina los problemas de incrustaciones y corrosión en el sistema de tuberías debido a las bajas temperaturas de uso.

En consecuencia del estudio de la crioconcentración progresiva de soluciones de sal común, podemos decir que:

- Se ha podido verificar que los factores analizados (concentración de sólidos en el fluido inicial, temperatura refrigerante y velocidad de giro) influyen significativamente sobre el resultado final de la crioconcentración progresiva, (concentración de sólidos en hielo), siendo el de mayor importancia la concentración de sólidos en el fluido inicial. También se pudo observar que la temperatura del refrigerante no influye significativamente en el coeficiente medio de distribución ( $\bar{K}$ ) y en la eficiencia de la crioconcentración (EFF) por lo que se puede utilizar cualquier valor dentro del rango asignado (-6, -10,-14°C).
- La mínima concentración de sólidos en hielo (0.002% p/p) se logra partiendo de una concentración de sólidos en el fluido inicial de 0.025% p/p, velocidad de giro de 1489.89 rpm y temperatura de refrigerante de -14°C.
- Las condiciones óptimas de trabajo se obtiene mediante una concentración de sólidos en el fluido inicial de 0.025% p/p, velocidad de giro de 550 rpm y una temperatura de refrigerante de -10°C teniendo como resultado un consumo energético de 0.42kWh/kg hielo, eficiencia en crioconcentración 97.66%, coeficiente medio de distribución 0.03 y por último una concentración de sólidos en hielo 0.002% p/p.



- En cuanto a la eficiencia en crioconcentración para la desalinización, el mayor porcentaje de desalinización para cada una de las concentraciones utilizadas fueron las siguientes: para una Csi (0.025% p/p), T (-6°C) y V (500rpm) se obtuvo un 98.15%, seguido de la Csi (1.76% p/p), T (-10°C) y V (1500rpm) habiendo desalinizado un 80.05% y por último con una Csi (3.5% p/p), T (-6°C) y V (1500rpm) se tuvo un 79.5% de desalinización.

Es importante tener en cuenta que la Csi 3.5% p/p o 68.37 ms/cm es la misma que la del agua del mar y que de acuerdo a la Directiva 98/83/CE: calidad de las aguas destinadas al consumo humano indica que el valor paramétrico de cloruro en agua de consumo es 0.025% o 2.5 ms/cm p/p por lo que según los resultados obtenidos se puede decir que a partir de esta concentración se puede obtener agua que cumpla con el valor paramétrico establecido de cloruro para el consumo humano si este pasa por procesos adicionales de crioconcentración.

- Se ha obtenido una ecuación de regresión lineal ( $Csh = 0.331 + 0.1762 Csi + 0.00664 T - 0.000694 V - 0.03901 Csi \cdot T - 0.000071 Csi \cdot V$ ) que permite modelizar el resultado final en función de los factores analizados. El rango de uso de la ecuación de regresión aplica para una concentración de sólidos en el fluido inicial de 0.025 a 3.5% p/p, temperatura del refrigerante comprendida entre -6 y -14°C y velocidad de giro de 500 a 1500 rpm.
- Tomando en consideración que la concentración 3.5% p/p es la misma que la del agua del mar, partiendo de la ecuación de regresión para concentración sólidos en hielo (Csh), y tomando los parámetros de V (rpm) y de T (°C) en su valor óptimo, se planteó un esquema (Figura 35.) que permitiría la obtención de agua potable mediante crioconcentración en 2 etapas de manera que al final se obtuviera hielo cuya conductividad, o cuya concentración de sal estén por debajo de los límites fijados por la Directiva 98/83/CE: calidad de las aguas destinadas al consumo humano.

## BIBLIOGRAFÍA

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Aider, M., & de Halleux, D. (2009). Cryoconcentration technology in the bio-food industry: Principles and applications. *LWT - Food Science and Technology*, 42(3), 679–685.
- [2] Akhtar, N., McGrath, L., Roberts, P.D., Dynamic modelling and partial simulation of a pilot scale column crystallizer, *Desalination* 28 (1978) 1–11.
- [3] Akyurt, M., Zaki, G., & Habeebullah, B. (2002). Freezing phenomena in ice – water systems. *Energy Conversion and Management*, 43, 1773–1789.
- [4] Al-Hajouri, A.A., Al-Amoudi, A.S., Farooque, A.M., Long term experience in the operation of nanofiltration pre-treatment unit for seawater desalination at SWCC SWRO plant, *Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 1861–1873.
- [5] Attia, A.A.A., New proposed system for freeze water desalination using auto reversed R-22 vapor compression heat pump, *Desalination* 254 (2010) 179–184.
- [6] Beier, N., Segó, D., Donahue, R., & Biggar, K. (2007). Laboratory investigation on freeze separation of saline mine waste water. *Cold Regions Science and Technology*, 48(3), 239–247.
- [7] Bindra, S.P., Abosh, W., Recent developments in water desalination, *Desalination* 136 (2001) 49–56.
- [8] Chandrasekaran, S.K., Judson King, C. (1971). Solid-liquid phase equilibria in multicomponent aqueous sugar solutions. *Journal of food science*. 36, 699-704.
- [9] Chen, P., Chen, X.D., Free, K.W. (1999). An experimental study on the spatial uniformity of solute inclusion in ice formed from falling film flows on a sub-cooled surface. *Journal of Food Engineering*. 39, 101-105.
- [10] Chen P. and Chen X.D. (2000). A generalized correlation of solute inclusion in ice formed from aqueous solutions and food liquids on sub-cooled surface. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 78: 312\_318.
- [11] Clayton, R., *Desalination for Water Supply*, FR/R0013, Foundation for Water Research, 2011.
- [12] Duarte, S; Raventós, M. (2003) Sistema de crioconcentración de fluidos alimentarios por placas a presión atmosférica. Comunicación II Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos. CESIA Junio 2003
- [13] Fernández-Torres, M.J., Randall, D.G., Melamu, R., & von Blottnitz, H., (2012). A comparative life cycle assessment of eutectic freeze crystallization and evaporative crystallization for the treatment of saline wastewater. *Desalination*, 306, 17–23.
- [14] Flesland, O. (1995b). Studies on freeze Concentration by suspension and layer crystallization. Tesis doctoral. Universidad de Trondheim. Noruega.

- [15] Fujioka, R., Wang, L. P., Dodbiba, G., & Fujita, T. (2013). Application of progressive freeze-concentration for desalination. *Desalination*, 319, 33–37.
- [16] Gao, W., Shao, Y., Freeze concentration for removal of pharmaceutically active compounds in water, *Desalination* 249 (2009) 398–402.
- [17] GEA Niro. (2008). Niro Process Technology B.V. Melt Crystalization & wash column separation. GEA Niro Process Technology.
- [18] Ghalavand, Y., Hatamipour, M. S., & Rahimi, A. (2014). A review on energy consumption of desalination processes. *Desalination and Water Treatment*, (July), 1–16.
- [19] Gibson, W., Emmermann, D., Grossman, G., Johnson, R., Modica, A., Spray freezer and pressurized counter washer for freeze desalination, *Desalination* 14 (1974) 249–262.
- [20] Glen, J.W., The physics of ice. In cold regions science and engineering, monograph IIC2A; ADA 778009, USA Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, NH, 1974.
- [21] Global Water Intelligence, "IDA Desalination Yearbook 2012-2013", [www.desaldata.com](http://www.desaldata.com). (2012).
- [22] Hartel, R.W. (1992). Freeze Concentration. In Handbook of food engineering, Heldman, D.R., Lund, D.B. Marcel Dekker, Inc. New York. 373-392
- [23] Hernández, E. (2008) Crioconcentrador de fluids alimentaris en un refredador de pelicula descendent. Tesis doctoral. Universidad Politècnica de Catalunya.
- [24] Himawan, C., Kramer, H.J.M., Witkamp, G.J., Study on the recovery of purified  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  crystals from industrial solution by eutectic freezing, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 240–248.
- [25] Johnson, W., State-of-the-art of freezing processes, their potential and future, *Desalination* 19 (1976) 349–358.
- [26] Khawaji, A.D., Kutubkhanah, I.K., Wie, J.M., Advances in seawater desalination technologies, *Desalination* 221 (2008) 47–69.
- [27] Kiani, H., & Sun, D.-W. (2011). Water crystallization and its importance to freezing of foods: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 22(8), 407–426.
- [28] Li, B., & Sun, D.-W. (2002). Effect of power ultrasound on freezing rate during immersion freezing of potatoes. *Journal of Food Engineering*, 55(3), 277–282.
- [29] Li, C., Goswami, Y., Stefanakos, E., "Solar assisted sea water desalination: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 19 (0) (2013) 136- 163.
- [30] Lixin Xie., Jia Ma., Fang Cheng., Pingli Li., Jie Liu., Weibin Chen., & Shichang Wang (2009). Study on sea ice desalination technology. *Desalination*, 245(1-3), 146– 154.
- [31] Lu, Z., Xu, L., Freezing desalination process, in *Desalination and water resources: thermal desalination processes*. vol. 2, ed., Eolss Publishers Co. Ltd. (2010), pp. 1–476.

- [32] Luo, C., Chen, W., & Han, W. (2010). Experimental study on factors affecting the quality of ice crystal during the freezing concentration for the brackish water. *Desalination*, 260(1-3), 231–238.
- [33] Mandri, Y., Rich, A., Mangin, D., Abderafi, S., Bebon, C., Semlali, N., Bouhaouss, A. (2011). Parametric study of the sweating step in the seawater desalination process by indirect freezing. *Desalination*, 269(1-3), 142–147.
- [34] Miller, J.E., *Review of Water Resources and Desalination Technologies*, Sand Report, Sandia National Laboratories, 2003.
- [35] Miyawaki, O. (2001). Progressive freeze-concentration: a new method for high-quality concentration of liquid food. *Food Engineering Progress*. 5 (3), 190-194.
- [36] Moreno, F. L., Raventós, M., Hernández, E., Ruíz, Y. (2014). *Block freeze-concentration of coffee extract: Effect of freezing and thawing stages on solute recovery and bioactive compounds*. *Journal of Food Engineering*, 120, 158-166.
- [37] Moreno, F.L. (2012) Crioconcentración en bloque de soluciones acuosas de café. *Avances del Proyecto de Investigación. Doctorado en Ciencias. Universidad de la Sabana. Chía (Colombia)*.
- [38] Mullin, J. W. (2001). *Crystallization*. Crystallization (pp. 216–288). Elsevier.
- [39] Orrego Alzate, C. E. (2008). Congelación. In *Congelación y Liofilización de Alimentos* (pp. 1 –43). Colombia: Orrego A.C.E.
- [40] Petzold, G., & Aguilera, J. M. (2009). Ice Morphology: Fundamentals and Technological Applications in Foods. *Food Biophysics*, 4(4), 378–396.
- [41] Rahman, M.S., Ahmed, M., Chen, X.D., Freeze-melting process and desalination: review of the state-of-the-art, *Sep. Purif. Rev.* 35 (2006) 59–96.
- [42] Ramteke, R.S., Singh, N.I., Rekha, M.N. and Eipeson, W.E. (1993). Review. Methods for concentration of fruit juices: a critical evaluation. *J. Food Sci. Technol.* Vol 30, núm 6, 391- 402.
- [43] Randall, D.G., Nathoo, J., Lewis, A.E., A case study for treating a reverse osmosis brine using Eutectic Freeze Crystallization—Approaching a zero wasteprocess, *Desalination* 266 (2011) 256–262.
- [44] Rane, M.V., Padiya, Y.S., Heat pump operated freeze concentration system with tubular heat exchanger for seawater desalination, *Energy Sustain. Dev.* 15 (2011) 184–191.
- [45] Ratkje, S. K., & Flesland, O. (1995). Modelling the Freeze Concentration Process by Irreversible Thermodynamics. *Entropy*, 25, 553–567.
- [46] Raventós, M., Auleda, J.M., Hernández, E. (2007) Concentración de soluciones de glucosa, fructosa y sacarosa en un crioconcentrador de placas. *Journal of food engineering*. 79, 577-585.

- [47] Rich, A., Mandri, Y., Mangin, D., Rivoire, A., Abderafi, S., Bebon, C., Veessler, S., (2012). Sea water desalination by dynamic layer melt crystallization: Parametric study of the freezing and sweating steps. *Journal of Crystal Growth*, 342(1), 110–116.
- [48] Rogers, G.F.C., Mayhew, Y.R., *Thermodynamic and Transport Properties of Fluids*, Fifth edition Blackwell Publishing, 1994.
- [49] Roos, Y. H. (1995a). Physical State and Molecular Mobility. In *Phase Transitions in Foods* (pp. 19–48). San Diego.
- [50] Sánchez, J. Hernández, E. Auleda, J. M. & Raventos, M. (2011a). Review: Freeze Concentration Technology Applied to Dairy Products. *Food Science and Technology International*, 17, 5.
- [51] Sánchez, J., Ruiz, Y., Auleda, J. M., Hernandez, E., & Raventós, M. (2009). Review. Freeze Concentration in the Fruit Juices Industry. *Food Science and Technology International*, 15(4), 303–315.
- [52] Shafiur Rahman, M., Guizani, N., Al-Khaseibi, M., Al-Hinai, S.A., Al-Maskri, S.S., Al-Hamhami, K. (2002). Analysis of cooling curve to determine the end point of freezing. *Food Hydrocolloids*. 16, 653-659.
- [53] Singh, S. K., Kolhe, P., Wang, W., & Nema, S. (2009). Large-Scale Freezing of Biologics A Practitioner's Review, Part One: Fundamental Aspects. *BioProcess International*, 7(9), 32– 44.
- [54] Spiegler, K.S., El-Sayed, Y.M., *A Desalination Primer*, Balaban Desalination Publications, Italy, 1994, ISBN 0866890343.
- [55] Tanaka, H., & Ho, Y.-S. (2011). Global trends and performances of desalination research. *Desalination and Water Treatment*, 25(1-3), 1–12.
- [56] Thijssen, H. A. C., (1986) The economics and potentials of freeze concentration for fruit juices. International Federation of Fruit Juice Producers, XIX Scientific Technical Commission. Symposium Den Haag. Grenco Process Technology and Dept. of Chemical Engineering, Eindhoven University of Technology p 97-103.
- [57] Vaessen, R.J.C., Janse, B.J.H., Seckler, M.M., Witkamp, G.J., Evaluation of the performance of a newly developed eutectic freeze crystallizer: scraped cooledwall crystallizer, *Chem. Eng. Res. Des.* 81 (2003) 1363–1372.
- [58] Wang, P., & Chung, T. (2012). A conceptual demonstration of freeze desalination e membrane distillation (FD e MD) hybrid desalination process utilizing liquefied natural gas (LNG) cold energy. *Water Research*, 46(13), 4037–4052.
- [59] Weiss, P., *Desalination by freezing*, in: R. Bakish (Ed.), *Practice of Desalination*, Noyes Data Corporation, New Jersey, 1973, pp. 260–270.
- [60] Williams, P. M., Ahmad, M., & Connolly, B. S. (2013). Freeze desalination: An assessment of an ice maker machine for desalting brines. *Desalination*, 308, 219–224.

[61] Williams, P. M., Ahmad, M., Connolly, B. S., & Oatley-Radcliffe, D. L. (2015). Technology for freeze concentration in the desalination industry. Desalination. Elsevier B.V. <http://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.023>

[62] Wolf, A.V., Brown, M.G. and Prentiss, P.G (1982). Concentrative properties of aqueous solutions: conversion table. Dins R.C.IM.J. Astle (ed). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 63<sup>a</sup> ed. CRC Press. Florida.

[63] Yamazaki, Y., Yazawa, H., & Hirata, Y. (2000). Freeze concentration with ice-lining in a crystallizer of agitated vessel, Springer 95–104

[64] Zaib, Q., & Fath, H. (2013). Application of carbon nano-materials in desalination processes. Desalination and Water Treatment, 51(1-3), 627–636.

## REFERENCIAS ELECTRÓNICAS.

[65] Mcgraw-hill.com *Transferencia de calor y masa* [EN LÍNIA] [consulta: setiembre 2014]

Disponible en: < [http://highered.mcgrawhill.com/sites/dl/free/970106173x/510520/cengel\\_transferencia\\_3e\\_capitulo\\_muestra\\_c14.pdf](http://highered.mcgrawhill.com/sites/dl/free/970106173x/510520/cengel_transferencia_3e_capitulo_muestra_c14.pdf)>

[66] Mundo HVACR. *El frío en la conservación de alimentos*. [EN LÍNIA] actualizado Agosto 2014 [consulta: setiembre del 2014] Grupo editorial puntual media, S. Disponible en: <<http://www.mundohvacr.com.mx/mundo/2008/05/el-frio-en-la-conservacion-dealimentos/#sthash.SKJHe2lX.dpuf>>

## **ANEXOS**

### **PARÁMETROS ESTUDIADOS**

- Parámetros estudiados en relación a la Concentración 3.5%.

| Csi (%) | T. refrigerante (°C) | Velocidad (rpm) | QE   | $\bar{K}$ | EFF   | Csh  |
|---------|----------------------|-----------------|------|-----------|-------|------|
| 3.5     | -6                   | 500             | 0.36 | 0.32      | 67.64 | 1.40 |
| 3.5     | -6                   | 500             | 0.44 | 0.29      | 70.54 | 1.33 |
| 3.5     | -6                   | 500             | 0.41 | 0.30      | 69.75 | 1.34 |
| 3.5     | -6                   | 1500            | 0.48 | 0.22      | 78.48 | 1.02 |
| 3.5     | -6                   | 1500            | 0.48 | 0.20      | 79.51 | 1.03 |
| 3.5     | -6                   | 1500            | 0.43 | 0.23      | 76.88 | 1.13 |
| 3.5     | -10                  | 1000            | 0.43 | 0.27      | 73.03 | 1.66 |
| 3.5     | -10                  | 1000            | 0.42 | 0.28      | 72.23 | 1.40 |
| 3.5     | -10                  | 1000            | 0.43 | 0.32      | 67.94 | 1.75 |
| 3.5     | -14                  | 500             | 0.43 | 0.31      | 69.12 | 2.17 |
| 3.5     | -14                  | 500             | 0.43 | 0.31      | 68.50 | 2.35 |
| 3.5     | -14                  | 500             | 0.43 | 0.38      | 61.87 | 2.66 |
| 3.5     | -14                  | 1500            | 0.43 | 0.25      | 75.13 | 2.10 |
| 3.5     | -14                  | 1500            | 0.44 | 0.31      | 69.12 | 2.37 |
| 3.5     | -14                  | 1500            | 0.45 | 0.29      | 71.17 | 2.11 |

- Parámetros estudiados en relación a la Concentración 1.76%.

| Csi (%) | T. refrigerante (°C) | Velocidad (rpm) | QE   | $\bar{K}$ | EFF   | Csh  |
|---------|----------------------|-----------------|------|-----------|-------|------|
| 1.76    | -6                   | 1000            | 0.43 | 0.26      | 73.77 | 0.65 |
| 1.76    | -6                   | 1000            | 0.44 | 0.29      | 71.04 | 0.77 |
| 1.76    | -6                   | 1000            | 0.44 | 0.30      | 70.30 | 0.78 |
| 1.76    | -10                  | 500             | 0.42 | 0.26      | 73.90 | 0.91 |
| 1.76    | -10                  | 500             | 0.41 | 0.32      | 67.77 | 0.97 |
| 1.76    | -10                  | 500             | 0.42 | 0.32      | 67.55 | 0.98 |
| 1.76    | -10                  | 1000            | 0.41 | 0.24      | 75.65 | 0.94 |
| 1.76    | -10                  | 1000            | 0.44 | 0.21      | 79.20 | 0.63 |
| 1.76    | -10                  | 1000            | 0.43 | 0.21      | 78.67 | 0.78 |
| 1.76    | -10                  | 1000            | 0.43 | 0.20      | 79.83 | 0.52 |
| 1.76    | -10                  | 1000            | 0.43 | 0.21      | 78.81 | 0.75 |
| 1.76    | -10                  | 1000            | 0.43 | 0.22      | 77.56 | 0.88 |
| 1.76    | -10                  | 1000            | 0.44 | 0.22      | 77.71 | 0.67 |
| 1.76    | -10                  | 1000            | 0.43 | 0.22      | 77.64 | 0.68 |
| 1.76    | -10                  | 1000            | 0.43 | 0.23      | 77.38 | 0.70 |
| 1.76    | -10                  | 1500            | 0.43 | 0.20      | 80.05 | 0.72 |
| 1.76    | -10                  | 1500            | 0.43 | 0.26      | 73.65 | 0.92 |
| 1.76    | -10                  | 1500            | 0.43 | 0.27      | 73.36 | 0.94 |
| 1.76    | -14                  | 1000            | 0.43 | 0.21      | 78.82 | 1.08 |
| 1.76    | -14                  | 1000            | 0.43 | 0.25      | 74.93 | 1.04 |
| 1.76    | -14                  | 1000            | 0.43 | 0.23      | 76.84 | 1.00 |



- Parámetros estudiados en relación a la Concentración 0.025%.

| Csi (%) | T. refrigerante (°C) | Velocidad (rpm) | QE   | $\bar{K}$ | EFF   | Csh    |
|---------|----------------------|-----------------|------|-----------|-------|--------|
| 0.025   | -6                   | 500             | 0.45 | 0.02      | 97.92 | 0.0010 |
| 0.025   | -6                   | 500             | 0.45 | 0.02      | 98.15 | 0.0010 |
| 0.025   | -6                   | 500             | 0.43 | 0.02      | 97.54 | 0.0013 |
| 0.025   | -6                   | 1500            | 0.45 | 0.03      | 97.49 | 0.0013 |
| 0.025   | -6                   | 1500            | 0.43 | 0.04      | 96.27 | 0.0019 |
| 0.025   | -6                   | 1500            | 0.45 | 0.04      | 96.29 | 0.0019 |
| 0.025   | -10                  | 1000            | 0.43 | 0.02      | 98.12 | 0.0012 |
| 0.025   | -10                  | 1000            | 0.42 | 0.02      | 98.13 | 0.0013 |
| 0.025   | -10                  | 1000            | 0.41 | 0.02      | 98.26 | 0.0012 |
| 0.025   | -14                  | 500             | 0.43 | 0.03      | 97.15 | 0.0027 |
| 0.025   | -14                  | 500             | 0.43 | 0.02      | 97.71 | 0.0021 |
| 0.025   | -14                  | 500             | 0.44 | 0.03      | 96.60 | 0.0032 |
| 0.025   | -14                  | 1500            | 0.45 | 0.03      | 97.27 | 0.0038 |
| 0.025   | -14                  | 1500            | 0.45 | 0.02      | 97.92 | 0.0027 |
| 0.025   | -14                  | 1500            | 0.45 | 0.03      | 97.22 | 0.0041 |

## **ANÁLISIS DE REGRESIÓN POR SUPERFICIE DE RESPUESTA**

## Regresión de superficie de respuesta: QE vs. Csi; T; V

Selección de términos hacia adelante

$\alpha$  a entrar = 0.25

Análisis de Varianza

| Fuente                    | GL | SC Ajust. | MC Ajust. | Valor F | Valor p |
|---------------------------|----|-----------|-----------|---------|---------|
| Modelo                    | 6  | 0.007084  | 0.001181  | 5.62    | 0.000   |
| Lineal                    | 3  | 0.003595  | 0.001198  | 5.70    | 0.002   |
| Conc. in                  | 1  | 0.000231  | 0.000231  | 1.10    | 0.300   |
| Temp                      | 1  | 0.000021  | 0.000021  | 0.10    | 0.754   |
| Vel                       | 1  | 0.003343  | 0.003343  | 15.90   | 0.000   |
| Cuadrado                  | 1  | 0.002262  | 0.002262  | 10.76   | 0.002   |
| Temp*Temp                 | 1  | 0.002262  | 0.002262  | 10.76   | 0.002   |
| Interacción de 2 factores | 2  | 0.001227  | 0.000613  | 2.92    | 0.065   |
| Conc. in*Vel              | 1  | 0.000937  | 0.000937  | 4.46    | 0.040   |
| Temp*Vel                  | 1  | 0.000289  | 0.000289  | 1.38    | 0.247   |
| Error                     | 44 | 0.009248  | 0.000210  |         |         |
| Falta de ajuste           | 8  | 0.002427  | 0.000303  | 1.60    | 0.159   |
| Error puro                | 36 | 0.006821  | 0.000189  |         |         |
| Total                     | 50 | 0.016332  |           |         |         |

Resumen del modelo

| S         | R-cuad. | R-cuad. (ajustado) | R-cuad. (pred) |
|-----------|---------|--------------------|----------------|
| 0.0144977 | 43.37%  | 35.65%             | 13.89%         |

Coefficientes no codificados

| Término   | Coef     | Valor T | Valor p | VIF  |
|-----------|----------|---------|---------|------|
| Constante | 0.4871   | 133.84  | 0.000   |      |
| V         | 0.000026 | 3.99    | 0.000   | 1.00 |
| T*T       | 0.000846 | 3.28    | 0.002   | 1.00 |
| Csi*V     | 0.000007 | 2.11    | 0.040   | 1.00 |

Ecuación de regresión en unidades no codificadas

$$QE = 0.4871 + 0.000026 V + 0.000846 T*T + 0.000007 Csi*V$$

Ajustes y diagnósticos para observaciones poco comunes

| Obs | QE      | Ajuste  | Resid    | Resid est. | R |
|-----|---------|---------|----------|------------|---|
| 23  | 0.35833 | 0.41472 | -0.05639 | -4.39      | R |
| 43  | 0.44167 | 0.41472 | 0.02694  | 2.10       | R |

Residuo grande R

## Regresión de superficie de respuesta: K vs. Csi; T; V

Selección de términos hacia adelante

$\alpha$  a entrar = 0.25

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

Análisis de Varianza

| Fuente                    | GL | SC Ajust. | MC Ajust. | Valor F | Valor p |
|---------------------------|----|-----------|-----------|---------|---------|
| Modelo                    | 7  | 0.636622  | 0.090946  | 119.95  | 0.000   |
| Lineal                    | 3  | 0.521648  | 0.173883  | 229.33  | 0.000   |
| Csi                       | 1  | 0.509895  | 0.509895  | 672.50  | 0.000   |
| T                         | 1  | 0.000497  | 0.000497  | 0.66    | 0.423   |
| V                         | 1  | 0.011257  | 0.011257  | 14.85   | 0.000   |
| Cuadrado                  | 2  | 0.103064  | 0.051532  | 67.97   | 0.000   |
| Csi * Csi                 | 1  | 0.090402  | 0.090402  | 119.23  | 0.000   |
| V*V                       | 1  | 0.003379  | 0.003379  | 4.46    | 0.041   |
| Interacción de 2 factores | 2  | 0.011909  | 0.005955  | 7.85    | 0.001   |
| Csi *T                    | 1  | 0.003293  | 0.003293  | 4.34    | 0.043   |
| Csi *V                    | 1  | 0.008617  | 0.008617  | 11.36   | 0.002   |
| Error                     | 43 | 0.032603  | 0.000758  |         |         |
| Falta de ajuste           | 7  | 0.016898  | 0.002414  | 5.53    | 0.000   |
| Error puro                | 36 | 0.015705  | 0.000436  |         |         |
| Total                     | 50 | 0.669225  |           |         |         |

Resumen del modelo

| S         | R-cuad. | R-cuad. (ajustado) | R-cuad. (pred) |
|-----------|---------|--------------------|----------------|
| 0.0275356 | 95.13%  | 94.34%             | 93.38%         |

Coefficientes no codificados

| Término   | Coef      | Valor T | Valor p | VIF  |
|-----------|-----------|---------|---------|------|
| Constante | 0.1021    | 36.64   | 0.000   |      |
| Csi       | 0.1965    | 25.93   | 0.000   | 1.00 |
| T         | 0.00195   | -0.81   | 0.423   | 1.00 |
| V         | -0.000155 | -3.85   | 0.000   | 1.00 |
| Csi*Csi   | -0.03304  | -10.92  | 0.000   | 1.46 |
| Csi*T     | -0.001685 | -2.08   | 0.043   | 1.00 |
| Csi*V     | -0.000022 | -3.37   | 0.002   | 1.00 |

Ecuación de regresión en unidades no codificadas

$K = 0.1021 + 0.1965 \text{ Csi} + 0.00195 \text{ T} - 0.000155 \text{ V} - 0.03304 \text{ Csi} * \text{Csi} - 0.001685 \text{ Csi} * \text{T} - 0.000022 \text{ Csi} * \text{V}$

Ajustes y diagnósticos para observaciones poco comunes

| Obs | K       | Ajuste  | Resid   | Resid est. |   |
|-----|---------|---------|---------|------------|---|
| 50  | 0.28963 | 0.23594 | 0.05369 | 2.04       | R |
| 51  | 0.29700 | 0.23594 | 0.06107 | 2.32       | R |

Residuo grande R

## Regresión de superficie de respuesta: EFF vs. Csi; T; V

Selección de términos hacia adelante

$\alpha$  a entrar = 0.25

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

Análisis de Varianza

| Fuente                    | GL | SC Ajust. | MC Ajust. | Valor F | Valor p |
|---------------------------|----|-----------|-----------|---------|---------|
| Modelo                    | 7  | 6366.22   | 909.46    | 119.95  | 0.000   |
| Lineal                    | 3  | 5216.48   | 1738.83   | 229.33  | 0.000   |
| Csi                       | 1  | 5098.95   | 5098.95   | 672.50  | 0.000   |
| T                         | 1  | 4.97      | 4.97      | 0.66    | 0.423   |
| V                         | 1  | 112.57    | 112.57    | 14.85   | 0.000   |
| Cuadrado                  | 2  | 1030.64   | 515.32    | 67.97   | 0.000   |
| Csi *Csi                  | 1  | 904.02    | 904.02    | 119.23  | 0.000   |
| V*V                       | 1  | 33.79     | 33.79     | 4.46    | 0.041   |
| Interacción de 2 factores | 2  | 119.09    | 59.55     | 7.85    | 0.001   |
| Csi *T                    | 1  | 32.93     | 32.93     | 4.34    | 0.043   |
| Csi *V                    | 1  | 86.17     | 86.17     | 11.36   | 0.002   |
| Error                     | 43 | 326.03    | 7.58      |         |         |
| Falta de ajuste           | 7  | 168.98    | 24.14     | 5.53    | 0.000   |
| Error puro                | 36 | 157.05    | 4.36      |         |         |
| Total                     | 50 | 6692.25   |           |         |         |

Resumen del modelo

| S       | R-cuad. | R-cuad. (ajustado) | R-cuad. (pred) |
|---------|---------|--------------------|----------------|
| 2.75356 | 95.13%  | 94.34%             | 93.38%         |

Coefficientes no codificados

| Término   | Coef     | Valor T | Valor p | VIF  |
|-----------|----------|---------|---------|------|
| Constante | 89.79    | 116.01  | 0.000   |      |
| Csi       | -19.65   | -25.93  | 0.000   | 1.00 |
| T         | -0.195   | 0.81    | 0.423   | 1.00 |
| V         | 0.01546  | 3.85    | 0.000   | 1.00 |
| Csi*Csi   | 3.304    | 10.92   | 0.000   | 1.46 |
| Csi*T     | 0.1685   | 2.08    | 0.043   | 1.00 |
| Csi*V     | 0.002181 | 3.37    | 0.002   | 1.00 |

Ecuación de regresión en unidades no codificadas

EFF = 89.79 - 19.65 Csi - 0.195 T + 0.01546 V + 3.304 Csi \*Csi + 0.1685 Csi \*T + 0.002181 Csi \*V

Ajustes y diagnósticos para observaciones poco comunes

| Obs | EFF    | Ajuste | Resid  | Resid est. | R |
|-----|--------|--------|--------|------------|---|
| 50  | 71.037 | 76.406 | -5.369 | -2.04      | R |
| 51  | 70.300 | 76.406 | -6.107 | -2.32      | R |

Residuo grande R

## Regresión de superficie de respuesta: Csh vs. Csi; T; V

Selección de términos hacia adelante

$\alpha$  a entrar = 0.25

Análisis de Varianza

| Fuente                    | GL | SC Ajust. | MC Ajust. | Valor F | Valor p |
|---------------------------|----|-----------|-----------|---------|---------|
| Modelo                    | 6  | 26.0953   | 4.3492    | 308.59  | 0.000   |
| Lineal                    | 3  | 24.1438   | 8.0479    | 571.01  | 0.000   |
| Csi                       | 1  | 22.1900   | 22.1900   | 1574.42 | 0.000   |
| T                         | 1  | 1.8518    | 1.8518    | 131.39  | 0.000   |
| V                         | 1  | 0.1020    | 0.1020    | 7.23    | 0.010   |
| Cuadrado                  | 1  | 0.0954    | 0.0954    | 6.77    | 0.013   |
| V*V                       | 1  | 0.0954    | 0.0954    | 6.77    | 0.013   |
| Interacción de 2 factores | 2  | 1.8562    | 0.9281    | 65.85   | 0.000   |
| Csi *T                    | 1  | 1.7641    | 1.7641    | 125.17  | 0.000   |
| Csi *V                    | 1  | 0.0921    | 0.0921    | 6.54    | 0.014   |
| Error                     | 44 | 0.6201    | 0.0141    |         |         |
| Falta de ajuste           | 8  | 0.1963    | 0.0245    | 2.08    | 0.064   |
| Error puro                | 36 | 0.4239    | 0.0118    |         |         |
| Total                     | 50 | 26.7155   |           |         |         |

Resumen del modelo

| S        | R-cuad. | R-cuad. (ajustado) | R-cuad. (pred) |
|----------|---------|--------------------|----------------|
| 0.118718 | 97.68%  | 97.36%             | 96.97%         |

Coefficientes no codificados

| Término   | Coef      | Valor T | Valor p | VIF  |
|-----------|-----------|---------|---------|------|
| Constante | 0.331     | 30.68   | 0.000   |      |
| Csi       | 0.1762    | 39.68   | 0.000   | 1.00 |
| T         | 0.00664   | -11.46  | 0.000   | 1.00 |
| V         | -0.000694 | -2.69   | 0.010   | 1.00 |
| V*V       | 0.000000  | 2.60    | 0.013   | 1.46 |
| Csi *T    | -0.03901  | -11.19  | 0.000   | 1.00 |
| Csi *V    | -0.000071 | -2.56   | 0.014   | 1.00 |

Ecuación de regresión en unidades no codificadas

$Csh = 0.331 + 0.1762 Csi + 0.00664 T - 0.000694 V + 0.000000 V*V - 0.03901 Csi *T - 0.000071 Csi *V$

Ajustes y diagnósticos para observaciones poco comunes

| Obs | Csi. f | Ajuste | Resid   | Resid est. |   |
|-----|--------|--------|---------|------------|---|
| 6   | 1.4011 | 1.6550 | -0.2539 | -2.23      | R |
| 16  | 2.6598 | 2.3827 | 0.2772  | 2.64       | R |
| 18  | 0.5213 | 0.7949 | -0.2737 | -2.36      | R |
| 48  | 2.3731 | 2.1422 | 0.2310  | 2.20       | R |
| 51  | 0.7783 | 0.5465 | 0.2318  | 2.04       | R |

Residuo grande R