

I - ALGUNOS FENOMENOS FISICOS IMPORTANTES.-

En lo que sigue haremos un breve repaso de los principales fenómenos que intervienen en los procesos de congelación y liofilización, comenzando por algunas propiedades físicas del agua, los principios de la congelación y nociones sobre transferencia de calor y materia. Adicionalmente introduciremos algunos conceptos básicos sobre el vacío, su producción y su medición.

1.1. Propiedades Físicas del agua.-

El agua es la única sustancia presente abundantemente en la tierra en los tres estados físicos. Como se puede ver en la tabla 1 del anexo 2, el agua es el principal componente de la mayoría de los alimentos y sustancias biológicas.

Muchas de las propiedades particulares del agua pueden atribuirse al hecho de que la molécula posee un momento dipolar permanente, y a su estructura geométrica particular.

El agua puede presentarse en tres estados o fases principales:

- a) - El vapor, en el cual las moléculas están separadas por distancias relativamente grandes y se mueven a velocidades elevadas.
- b) - El líquido, en el cual las moléculas se encuentran en contacto íntimo entre ellas y, aunque pueden moverse libremente, tienden a formar estructuras con cierto grado de orden a corta distancia. Según algunos trabajos¹ dicha estructura podría ser similar a la del hielo. Cada molécula en el agua ocupa un volumen promedio de 29.7 Angströms cúbicos, lo cual indica una porosidad promedio, de aproximadamente, 36.7%.

c) - El sólido en el cual las moléculas forman una estructura ordenada estable.

El hielo puede a su vez presentarse en un gran número de fases, cada una con una estructura cristalina diferente. La aparición de dichas fases depende de la presión y de la temperatura a que se produzca la cristalización. A presión atmosférica y a temperaturas superiores a -80°C , el hielo posee una estructura hexagonal como la que se muestra en la figura 1. Dicha configuración es la más frecuente y es la que nos interesa aquí. Sin embargo, trabajando a temperaturas inferiores a -80°C o a presiones superiores a la atmosférica se han identificado hasta ahora 8 estructuras cristalinas diferentes². Por último a temperaturas inferiores a -140°C , el hielo es amorfo, es decir sin una estructura cristalina definida.

El hecho bien conocido de que el hielo tenga una densidad menor que el agua, se puede atribuir, según estudios recientes³, al hecho de que aunque la distancia media entre dos moléculas vecinas es menor en el hielo, el número de átomos inmediatamente vecinos es menor, lo cual lleva a una estructura menos compacta y por lo tanto a una densidad inferior.

La figura 2 nos muestra el diagrama presión-temperatura del agua en el cual se pueden observar los valores de la presión y de la temperatura para los cuales se presentan los varios estados de que acabamos de hablar. Las curvas que separan las diferentes regiones del diagrama son las curvas de equilibrio, a lo largo de las cuales dos fases pueden coexistir. Las curvas 1 y 2 se denominan curvas de presión de vapor. A lo largo de ellas el hielo (1) o el agua líquida (2) coexisten con el vapor. La curva (3) es la curva de fusión y separa las fases sólida y líquida. El punto de intersección de las tres curvas se denomina punto triple. En las condiciones del punto triple (0°C , 4,6 mm. de mercurio) las tres fases existen simultáneamente. Es bueno recordar que el punto triple del agua se

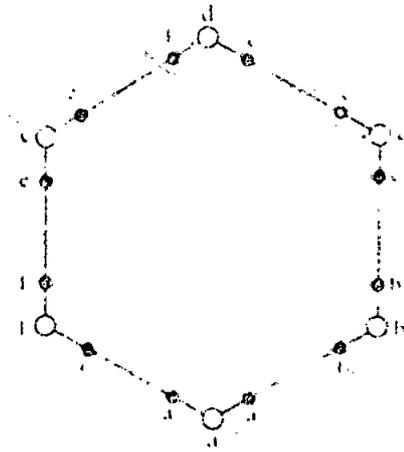


FIGURA 1

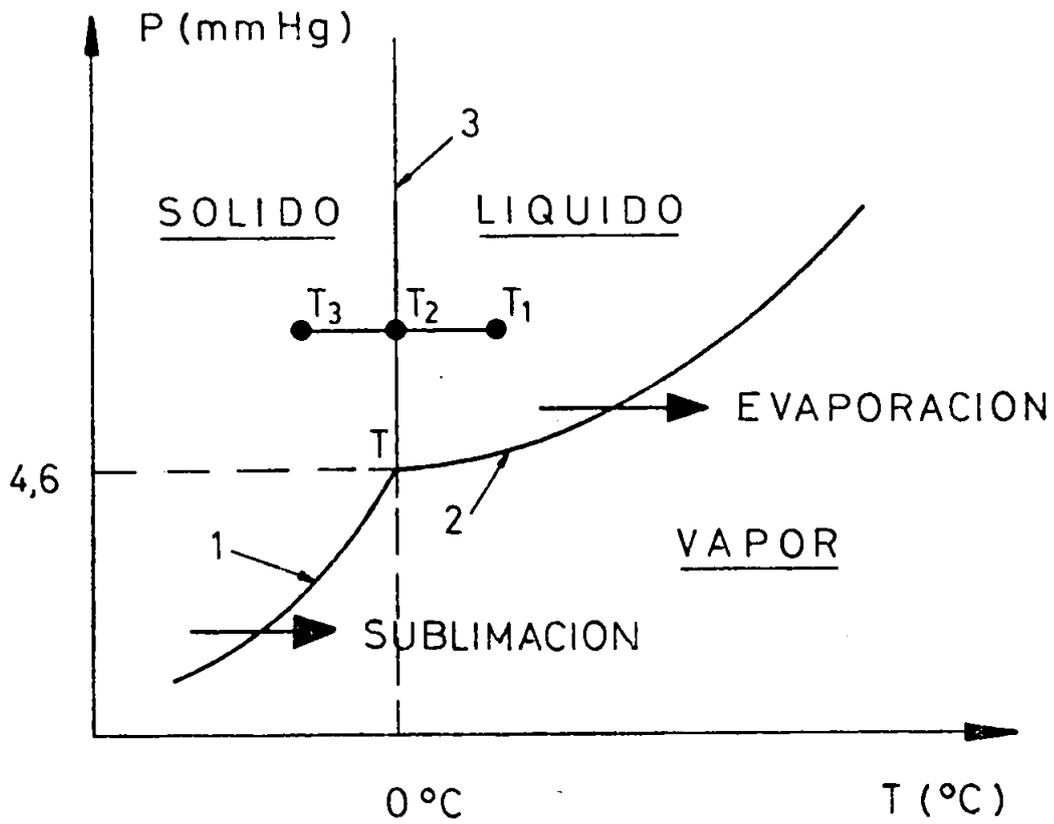


FIGURA # 2

FEDERACION NACIONAL DE CAFETEROS DE COLOMBIA

- 3 -

ha tomado como referencia para la escala centígrada de temperaturas.

Mediante variaciones adecuadas de temperatura o de presión se logra el paso de una fase a la otra. La transición del estado líquido al gaseoso se denomina evaporación y la del estado sólido al gaseoso se llama sublimación. Igualmente - el paso del estado sólido al líquido es la fusión. Las operaciones inversas se denominan condensación, desublimación y congelación respectivamente.

Cada uno de los cambios de fase que hemos mencionado requiere el suministro (o el retiro) de una cierta cantidad de energía que se denomina el calor latente de transición. Se habla así de calores latentes de evaporación, de fusión y de sublimación. Dichas cantidades varían con la temperatura aunque no de manera muy marcada. La tabla 2 que aparece en el anexo 2 indica algunos valores de los calores latentes. Es bueno hacer notar que el calor latente de sublimación es, aproximadamente, 8 veces mayor que el de fusión.

Las curvas de equilibrio entre las fases pueden en principio ser calculadas con ayuda de la ecuación de Clausius Clayperon

$$T \frac{dp}{dT} = \frac{L(T)}{V_1 - V_2} \quad (1)$$

Donde L es el calor latente de la transición considerada y V_1 y V_2 son los volúmenes molares (volumen ocupado por 1 - mole) en los dos estados correspondientes. En general no se dispone de expresiones teóricas para L, V_1 y V_2 y la ecuación no puede ser integrada. En el caso particular de la evaporación, si se supone que L no depende de la temperatura y despreciando el volumen molar del líquido con respecto al del gas, la ecuación puede ser integrada y se obtiene :

$$P_s = P_0 \exp \left(- \frac{L_e}{RT} \right) \quad (2)$$

**FEDERACION NACIONAL DE
CAFETEROS DE COLOMBIA**

- 4 -

Donde p_s es la presión de vapor, L_e el calor latente de evaporación y R la constante de los gases (anexo 1). Esta ecuación describe adecuadamente la forma general de las curvas experimentales observadas. En particular, la ecuación (2) puede ser utilizada para la determinación del calor latente a partir de la medición de la presión de vapor.

La tabla 3 del anexo 2, muestra los valores de la presión de vapor del agua determinados experimentalmente. Con ayuda de dichas tablas es posible establecer con precisión los valores de la presión o la temperatura que se requieren para lograr la evaporación o la sublimación del agua; y son por lo tanto indispensables para la descripción de los procesos de secado y liofilización.

1.2.- Nociones de transferencia de calor y materia.-

En lo que sigue, analizaremos brevemente los diversos mecanismos por medio de los cuales el calor puede transmitirse de un lugar a otro de un sistema dado. Esos procesos juegan un papel esencial en el desenvolvimiento de la congelación y la liofilización.

El calor puede ser transferido por medio de tres mecanismos principales: a) Conducción, b) radiación y c) Convección.

Este último modo de transferencia es el más frecuente en líquidos y gases y se origina en la variación de la densidad con la temperatura. A pesar de la gran importancia que este mecanismo tiene en la naturaleza (generación de vientos, distribución de temperatura de los océanos, etc.), y en muchos procesos industriales, no lo discutiremos aquí en detalle ya que su papel en los casos que nos ocupan es muy reducido, limitándonos a estudiar los dos primeros.

- a) - Transferencia de calor por conducción. Paralelo con la difusión de materia.

Consideremos el caso de una barra metálica, (figura 3) perfectamente aislada, entre cuyos extremos existe una diferencia de temperatura. El material estará caracterizado en este caso por su conductibilidad térmica K , su calor específico por unidad de masa c y su densidad ρ . La tabla 4 nos muestra valores de la conductibilidad térmica de diversos materiales.

A causa de la diferencia de temperatura, se establece en la barra una corriente de calor que tiende a igualar las dos temperaturas. El flujo de calor $-j_q$ (cantidad de calor transportado por unidad de área y de tiempo) estará dado por:

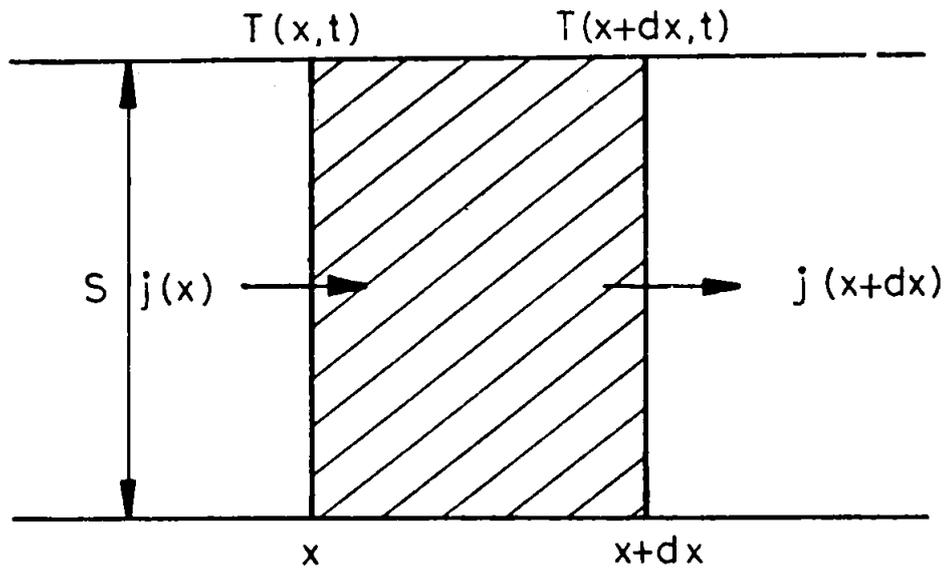


FIGURA 3

$$j_q = - K \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad \text{o, más exactamente,}$$

$$\underline{j_q = - K \frac{dT}{dx}} \quad (3)$$

Siendo ΔT (o dT) la diferencia de temperatura entre dos puntos separados por una distancia Δx (o dx).

Ese flujo de calor produce variaciones en el tiempo de la temperatura local de la barra. La cantidad de calor ∂Q en el elemento de volumen de la figura está dada por:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = - S [\partial q(x+\partial x) - \partial q(x)] = - S \frac{\partial j_q}{\partial x} dx$$

siendo S la sección de la barra.

Esta cantidad de calor debe ser igual a:

$$c dm \frac{\partial T}{\partial t} = c S dx \rho \frac{\partial T}{\partial t}$$

es decir que:

$$c \rho \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial j_q}{\partial x}$$

o, utilizando la ecuación (3)

$$c \rho \frac{\partial T}{\partial t} = K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (4)$$

Esta ecuación es la llamada ecuación de transferencia de calor o de difusión térmica.

El fenómeno que acabamos de describir, tiene un paralelo en el caso de la transferencia de materia - por difusión que es la que ocurre por ejemplo en -

- 7 -

una solución (líquida o sólida) cuya concentración C varía de un punto a otro. Como en el caso anterior, se establecerá en la solución una corriente de materia que tenderá a uniformizar la concentración.

El flujo de materia estará dado por :

$$J_m = - D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (5)$$

Donde D es el llamado coeficiente de difusión. Procediendo de la misma manera que en el caso anterior, encontramos la ecuación de difusión másica:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6)$$

Las dos ecuaciones que acabamos de ver son de una gran importancia para la descripción de numerosos procesos industriales, aunque su solución exacta es a veces de una gran dificultad.

b) - Transferencia de calor por radiación.

Un sistema material puede, a cualquier temperatura, emitir una radiación electromagnética debida a las fluctuaciones de carga provocadas por la agitación térmica. De la misma manera, el sistema puede absorber radiación proveniente del exterior. En algunos casos puede ocurrir un equilibrio entre la radiación absorbida y la emitida. En el caso contrario y si el sistema está perfectamente aislado, su temperatura aumentará o disminuirá, según que la radiación emitida sea menor o mayor que la absorbida.

La superficie de un tal sistema está caracterizada por su poder de emisión E y por su poder de absorción A , que pueden depender de la longitud de onda de la radiación y de la temperatura de la superficie.

La ley de Kirchhoff nos dice que el cociente del poder de emisión al poder de absorción es siempre el mismo, cualquiera que sea el material considerado.

En otras palabras, un cuerpo que absorbe fuertemente una radiación dada, la emite también intensamente cuando está en condiciones de emisión. Una superficie oscura que absorbe bien la radiación infrarroja o visible la emitirá mejor al calentarla que una superficie blanca o pulida.

La cantidad de energía emitida por una superficie unitaria, a una temperatura T, está dada por la ley de Stephan-Boltzmann:

$$S = e \sigma T^4 \quad (7)$$

donde σ es la constante de Stephan-Boltzmann y e la emisividad de la superficie.

El calor intercambiado (por unidad de área) por radiación entre dos superficies planas, infinitas, teniendo las temperaturas T_1 y T_2 y emisividades e_1 y e_2 está dada por:

$$\Delta Q = \frac{e_1 e_2}{e_2 + e_1 (1 - e_2)} \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad (8)$$

y para dos cilindros (o esferas) concéntricos de radios r_1 y r_2

$$\Delta Q = \frac{e_1 e_2}{e_2 + e_1 (1 - e_2) r_1 / r_2} \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad (9)$$

1.3.- Algunas nociones sobre vacío.-

Un gas está formado de un gran número de moléculas que son libres de desplazarse en todas direcciones, salvo cuando se encuentran en las cercanías de las paredes del recipiente que las contiene, y a una velocidad que es función de la temperatura del gas. Los choques de las moléculas con dichas paredes, producen sobre éstas una fuerza, que depende de la velocidad de las moléculas antes del choque.

La presión, p , es decir, la fuerza por unidad de área, será por lo tanto función de la temperatura. Esta afirmación se puede resumir en la ley de los gases perfectos:

$$pV = \frac{m}{(M)} RT \quad (10)$$

en donde V es el volumen ocupado por el gas, m la masa, (M) la masa molecular y R la constante de los gases perfectos. Esta ley se verifica de manera muy satisfactoria a presiones y temperaturas cercanas de las del ambiente.

A altas presiones o bajas temperaturas el aumento de la densidad del gas hace que se requieran expresiones más complejas.

Cuando la presión del gas considerado es inferior a la atmosférica, se habla en general de "vacío". Según el valor de la presión se pueden establecer las categorías siguientes:

bajo vacío	entre 760 y 1 mm. Hg
pre-vacío	entre 1 mm. y 10^{-3} mm. Hg
alto vacío	entre 10^{-3} y 10^{-8} mm. Hg
ultra alto vacío	por debajo de 10^{-8} mm Hg

Al disminuir la presión del gas la distancia que pueden recorrer las moléculas sin sufrir choques aumenta. Esa distancia se denomina el camino libre medio y es un parámetro importante en el estudio del vacío.

Con ayuda de la teoría cinética de los gases es posible calcular el camino libre medio que estará dado por:

$$\lambda = k T / (\sqrt{2} \pi d^2 p) \quad (11)$$

donde d es el diámetro de una molécula y k es la constante de Boltzmann.

Esta ecuación muestra que cuando la presión p disminuye, el camino libre medio aumenta rápidamente.

De la misma manera es posible calcular otros parámetros, tales como la viscosidad η del gas y su conductibilidad térmica K que estarán dadas por:

$$\eta = (1/3 d^2 \pi) \sqrt{\frac{4 k T m}{2 \pi}}$$

(12)

$$k = (C_v / 3) \sqrt{\frac{4 k T}{2 \pi m}}$$

donde m es la masa de la molécula y c_v el calor específico del gas a volúmen constante.

De acuerdo con esas ecuaciones, la viscosidad y la conductibilidad térmica dependen de T pero no de p . Igualmente, si la masa de la molécula aumenta, la viscosidad se incrementa y la conductibilidad térmica disminuye.

A presiones ordinarias, el camino libre medio es muy inferior a las dimensiones de los tubos o recipientes utilizados. Se habla en estos casos de régimen laminar. Al disminuir la presión, el camino libre medio aumenta y puede llegar a ser igual o superior a las dimensiones características del sistema. Se habla entonces de régimen de transición y régimen molecular. La viscosidad y la conductibilidad térmica disminuyen entonces rápidamente con la presión, (figura 4) y vuelven a ser constantes a presiones inferiores a 10^{-3} mm Hg. La variación de la conductibilidad térmica se puede aprovechar para la medición de la presión, en el rango entre 1 mm Hg y 10^{-3} Hg. Este es el principio de los medidores tipo Pirani utilizados en la fábrica.

En el régimen molecular, el flujo de gas W a través de un tubo de radio R ($R \ll \lambda$), está dado por:

$$W = (8 R^3 / 3 l) \sqrt{\frac{\pi m}{2 R T}} (P_1 - P_2) \quad (13)$$

donde p_1 y p_2 son las presiones en los extremos del tubo de largo l .

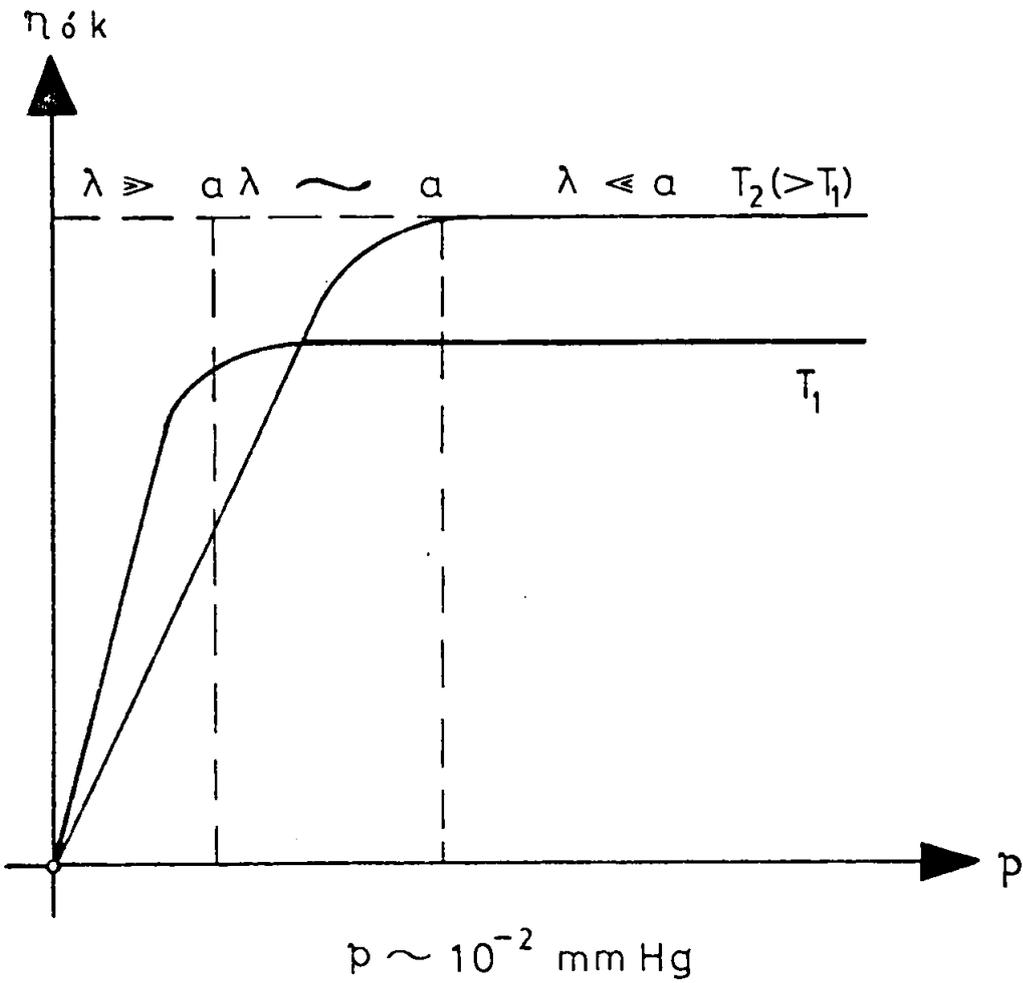


FIGURA # 4

**FEDERACION NACIONAL DE
CAFETEROS DE COLOMBIA**

-11-

Como se puede ver, el flujo depende del radio al cubo, - factor éste muy importante para el diseño de las instalaciones de vacío.