



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES
ENERGÉTICAS DEL HIELO FLUIDO MEDIANTE
UN ANÁLISIS DE LOS PROCESOS DE
CRISTALIZACIÓN Y FUSIÓN DE SOLUCIONES DE
BIOPOLÍMEROS POR CALORIMETRÍA
DIFERENCIAL DE BARRIDO CON MODULACIÓN
DE LA TEMPERATURA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

I N G E N I E R O E N A L I M E N T O S

P R E S E N T A :

PABLO LEODEGARIO NAVARRO GONZÁLEZ

ASESORES: I. A. ALFREDO ÁLVAREZ CÁRDENAS
DR. JOSÉ LUIS ARJONA ROMÁN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A G R A D E C I M I E N T O S

Al Creador, por el fastuoso milagro de la vida.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a todos los hombres y mujeres que la han hecho posible. Por que gracias a su vocación humanística, libertad de pensamiento, autonomía y carácter público y gratuito, los individuos ordinarios tenemos la oportunidad de forjarnos en seres humanos humildes, justos, libres y, sobre todo, útiles a la raza humana.

A mis asesores de tesis, Ingeniero Alfredo Álvarez y Doctor José Luis Arjona, por su confianza e íntegro apoyo.

A la Maestra Rosalía Meléndez por su colaboración durante el desarrollo de este trabajo.

Al Ingeniero Víctor Ávalos, a la Ingeniero Guadalupe Franco y a la Maestra Leticia Zúñiga, por las valiosas opiniones vertidas en pos de la mejora de este escrito.

Al Ingeniero Alberto Solís, por la desinteresada ayuda prestada al proveer la materia prima empleada en el apartado experimental.

Especial nombramiento merecen mis padres, Carlos Navarro y Flavia González, a quienes agradezco todo el cariño, comprensión y apoyo que me han brindado. Reconozco también, el apoyo proveniente de mi hermano, José Domingo Navarro, quien siempre me brindó su confianza y cariño.

A todos mis amigos y compañeros universitarios, particularmente a Roberto Badillo, Israel Márquez, Leticia Macías, Oscar Santiago, Lucero Martínez, Paloma Arroyo, Jorge Ávila, y Eréndira Martínez por su ayuda, consejos y, sobre todo, por su amistad durante mis estudios de licenciatura.

R E S U M E N

En el presente trabajo, se establecieron las principales propiedades energéticas del hielo fluido a partir del estudio de los procesos de cristalización (principal proceso implicado en la generación de hielo fluido) y la subsiguiente fusión (proceso que genera el efecto de enfriamiento al emplear hielo fluido) de soluciones acuosas, empleando la calorimetría diferencial de barrido con modulación de la temperatura (MDSC). La existencia de un sistema físicamente similar al hielo fluido durante la cristalización y fusión de las soluciones, se supuso a partir del estudio de la fracción de hielo, aspecto primordial que determina las características físicas y energéticas de este medio de enfriamiento y cuya evaluación se llevó a cabo mediante un análisis del calor latente.

A partir de la información de flujo de calor y de la capacidad calorífica reversible proporcionada por el equipo, se determinaron valores de entalpía, capacidad calorífica específica y capacidad calorífica aparente de sistemas hielo-líquido con fracciones máxicas de hielo que fluctúan entre 0.05 y 0.4. El estudio se realizó en agua tridestilada para obtener un patrón de referencia del comportamiento del flujo de calor y de la capacidad calorífica reversible; posteriormente, se analizaron soluciones de biopolímeros (CMC y goma xantana) buscando evaluar su viabilidad como aditivos en la generación de hielo fluido.

Los resultados revelan una importante variación del calor latente de fusión del agua con la temperatura inicial de cristalización, así como diferencias notables entre los procesos de cristalización y fusión en lo referente a entalpías y capacidad calorífica aparente. En lo que corresponde a las soluciones de biopolímeros, la temperatura de inicial de cristalización y la temperatura inicial de fusión del agua por la presencia de cualquiera de los biopolímeros empleados. Las entalpías de cristalización y fusión, así como los valores de capacidad calorífica específica, aumentan conforme se eleva la concentración, efecto que se atribuyó a una interacción hidrofóbica de los biopolímeros con el agua derivada de la presencia de grupos hidrofóbicos en estos compuestos.

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABLAS	viii
NOMENCLATURA	x
SIMBOLOGÍA	xii
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	6
PARTE PRIMERA: ESTADO DEL ARTE	7
CAPÍTULO 1 ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO DEL HIELO FLUIDO	8
1.1 Definición de hielo fluido	8
1.2 Soluciones empleadas para la generación de hielo fluido	9
1.2.1 <i>Carboximetilcelulosa de sodio (CMC) y goma xantana como aditivos útiles en la generación de hielo fluido</i>	11
1.3 Generación de hielo fluido	12
1.3.1 <i>Generación de hielo fluido por intercambiador de superficie raspada</i>	13
1.3.2 <i>Producción de hielo fluido por subenfriamiento</i>	15
1.3.3 <i>Generación de hielo fluido por vacío</i>	15
1.3.4 <i>Generación de hielo fluido mediante el sistema expulsor</i>	17
1.3.5 <i>Generación de hielo fluido por ultrasonido</i>	17
1.4 Aspectos prácticos de sistemas de refrigeración secundaria con hielo fluido	18
1.4.1 <i>Distribución de frío mediante hielo fluido</i>	19

1.4.2	<i>Estrategias para la distribución y utilización del hielo fluido</i>	20
1.4.3	<i>Elementos mecánicos y aditamentos</i>	22
1.5	Aplicaciones de hielo fluido	24
1.5.1	<i>Aire acondicionado</i>	25
1.5.2	<i>Almacenamiento de energía y enfriamiento de procesos</i>	26
1.5.3	<i>Enfriamiento de productos pesqueros</i>	28
1.5.4	<i>Enfriamiento directo de vegetales y carne</i>	29
1.5.5	<i>Almacenamiento de vegetales y carne</i>	30
1.5.6	<i>Congelación de vegetales</i>	31
1.6	Hidrodinámica y aspectos básicos de transferencia de calor	32
1.6.1	<i>Tipo de fluido</i>	32
1.6.2	<i>Viscosidad</i>	34
1.6.3	<i>Densidad</i>	36
1.6.4	<i>Caídas de presión</i>	36
1.6.5	<i>Desempeño de bombas</i>	37
1.6.6	<i>Coefficientes globales de transferencia de calor</i>	38
1.6.7	<i>Conductividad térmica</i>	39
1.7	Características termodinámicas o energéticas	40
1.7.1	<i>Temperatura inicial de congelación y abatimiento de la temperatura inicial de congelación</i>	40
1.7.2	<i>Fracción de hielo</i>	43
1.7.3	<i>Entalpía</i>	45
1.7.4	<i>Capacidad calorífica aparente</i>	47
CAPÍTULO 2	FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS DE LA TRANSICIÓN LÍQUIDO-SÓLIDO DE SOLUCIONES ACUOSAS	49
2.1	Proceso de congelación	50
2.2	Crecimiento y formación de cristales	51
2.3	Abatimiento de la temperatura inicial de cristalización	52

CAPÍTULO 3	ANÁLISIS TÉRMICO	54
3.1	Calorimetría	55
3.2	Calorimetría Diferencial de de Barrido (DSC)	56
3.3	Calorimetría Diferencial de Barrido con Modulación de la Temperatura (MDSC)	58
	3.3.1 <i>Flujo de calor total</i>	59
	3.3.2 <i>Flujo de calor reversible</i>	59
	3.3.3 <i>Flujo de calor no reversible</i>	59
	3.3.4 <i>Capacidad calorífica específica</i>	60
	3.3.5 <i>Velocidad de calentamiento</i>	60
	3.3.6 <i>Periodo de la modulación</i>	61
	3.3.7 <i>Amplitud de modulación</i>	61
3.4	Calibración del equipo	61
	3.4.1 <i>Línea base</i>	61
	3.4.2 <i>Constante de celda</i>	62
	3.4.3 <i>Temperatura</i>	62
	3.4.4 <i>Capacidad calorífica</i>	63
	PARTE SEGUNDA: DESARROLLO EXPERIMENTAL	64
CAPÍTULO 4	METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL	65
4.1	Planteamiento experimental	65
4.2	Instrumento de medición	68
	4.2.1 <i>Calibración</i>	68
4.3	Preparación de dispersiones	69
4.4	Determinación de las temperaturas de inicio de transición	70
4.5	Determinación del calor latente de las transiciones	71
4.6	Determinación de la fracción de hielo	71

4.7	Capacidad calorífica específica	72
4.8	Determinación de entalpías puntuales, cambio neto de energía y capacidad calorífica aparente.	72
CAPÍTULO 5	TRATAMIENTO DE DATOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	76
5.1	Flujo de calor	76
5.2	Enfriamiento y congelación	77
	5.2.1 <i>Temperatura inicial de cristalización</i>	77
	5.2.2 <i>Calor latente de cristalización</i>	78
	5.2.3 <i>Fracción de hielo</i>	82
5.3	Calentamiento y fusión	86
	5.3.1 <i>Temperaturas iniciales de fusión</i>	86
	5.3.2 <i>Calor latente de fusión</i>	88
	5.3.3 <i>Fracción de hielo</i>	91
5.4	Capacidad calorífica específica (C_p)	100
5.5	Cambio neto de energía	102
5.6	Capacidad calorífica aparente	109
	CONCLUSIONES	114
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
	ANEXOS	A-1

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Hielo fluido en un tanque de almacenamiento.	9
Figura 1.2. Generador de hielo por superficie raspada.	14
Figura 1.3. Generador de hielo fluido de superficie raspada (rodillo orbital).	14
Figura 1.4. Generación de hielo fluido mediante el subenfriamiento de una solución acuosa.	16
Figura 1.5. Sistema de generación de hielo fluido por vacío.	16
Figura 1.6. Producción de hielo fluido mediante el sistema expulsor.	17
Figura 1.7. Sistema de producción de frío con circuito de enfriamiento indirecto.	18
Figura 1.8. Diseño básico de un sistema de refrigeración indirecto con hielo fluido como refrigerante secundario.	19
Figura 1.9. Suministro de hielo fluido en forma de un flujo homogéneo de líquido y partículas de hielo.	20
Figura 1.10. Suministro de hielo fluido en forma de un flujo heterogéneo con una baja cantidad de partículas de hielo con ausencia total de estas.	21
Figura 1.11. Suministro de hielo fluido en forma de un flujo heterogéneo de una composición mayoritaria de partículas de hielo.	22
Figura 1.12. Método de eliminación de la escarcha formada en los intercambiadores de calor mediante el uso de una resistencia eléctrica.	23
Figura 1.13. Descripción de un sistema de acondicionamiento de aire utilizando hielo fluido en un edificio comercial en Osaka, Japón.	25
Figura 1.14. Demanda energética y energía almacenada en un sistema generador de hielo fluido instalado en una planta elaboradora de queso en Hanford, California.	27
Figura 1.15. Comparación de tiempos de enfriamiento de pescado con hielo fluido y hielo en escamas.	28
Figura 1.16. Tiempo de enfriamiento de productos cárnicos y frutas utilizando hielo fluido.	29
Figura 1.17. Enfriamiento de frutas y hortalizas con hielo fluido.	30
Figura 1.18. Hielo fluido empleado para enfriar vegetales.	31

Figura 1.19. Perfil de velocidad de un flujo de hielo fluido a través de una tubería.	33
Figura 1.20. Perfil de velocidad de un flujo de hielo fluido a través de una tubería observado mediante UVP.	33
Figura 1.21. Viscosidad de hielo fluido.	35
Figura 1.22. Efecto del diámetro de las partículas de hielo sobre la viscosidad del hielo fluido.	35
Figura 1.23. Caídas de presión de un flujo de hielo fluido en un intercambiador de calor de placas.	37
Figura 1.24. Eficiencia de bombas utilizadas para impulsar hielo fluido.	38
Figura 1.25. Coeficiente global de transferencia de calor en un intercambiador de calor de placas con hielo fluido.	39
Figura 1.26. Temperaturas iniciales de congelación de diversas soluciones.	41
Figura 1.27. Evolución de la fracción de hielo en soluciones acuosas de propilenglicol y etilalcohol.	44
Figura 1.28. Valores de entalpía de soluciones de mono-propilenglicol.	46
Figura 1.29. Capacidad calorífica aparente de soluciones acuosas de mono-propilenglicol.	48
Figura 2.1. Cinética de congelación de agua pura y de una solución acuosa.	50
Figura 2.2. Potencial químico de un líquido puro y en solución.	52
Figura 3.1. Vista transversal de la celda de DSC.	57
Figura 3.2. Modelo teórico del cálculo de las diferencias en el flujo de calor.	57
Figura 3.3. Velocidades de calentamiento simultáneas utiliza que se aplican con el usos de MDSC.	58
Figura 3.4. Línea base para un intervalo de temperaturas de -100 a 400°C.	62
Figura 4.1. Metodología empleada durante la etapa experimental.	66
Figura 5.1. Curva de flujo de calor y derivada del flujo de calor obtenidos durante el enfriamiento de agua tridestilada en MDSC.	76
Figura 5.2. Evolución del calor latente durante la cristalización de agua tridestilada y soluciones de biopolímeros.	82
Figura 5.3. Evolución de la fracción de hielo durante la cristalización de agua tridestilada y soluciones de biopolímeros.	83

Figura 5.4. Temperaturas correspondientes a fracciones de hielo de 0 a 0.4 de agua tridestilada y soluciones de biopolímeros.	84
Figura 5.5. Evolución del calor latente a través de la fusión de agua tridestilada y soluciones de biopolímeros.	90
Figura 5.6. Evolución de la fracción de hielo durante la fusión de agua tridestilada y de soluciones de biopolímeros.	93
Figura 5.7. Gráfico derivada de fracción de hielo respecto a la temperatura contra temperatura, durante la fusión de agua tridestilada.	95
Figura 5.8. Fusión de una fracción relativa de hielo en agua tridestilada y soluciones de biopolímeros (de 0 a 0.4).	98
Figura 5.9. Gráfico C_p -concentración para soluciones de CMC.	100
Figura 5.10. Gráfico C_p -concentración para soluciones de goma xantana.	101
Figura 5.11. Gráfico entalpía-temperatura de agua y soluciones de biopolímeros durante el proceso de cristalización.	103
Figura 5.12. Gráfico entalpía-temperatura de agua y soluciones de biopolímeros durante el proceso de fusión.	106
Figura 5.13. $C_{p,app}$ de agua tridestilada y soluciones de biopolímero durante el proceso de cristalización.	110
Figura 5.14. $C_{p,app}$ de agua tridestilada y soluciones de biopolímero durante el proceso de fusión.	111
Figura 5.15. $C_{p,app}$ vs. Fracción másica de hielo de hielo fluido durante el proceso de cristalización.	112
Figura 5.16. $C_{p,app}$ vs. Fracción másica de hielo de hielo fluido durante el proceso de fusión.	112

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Aditivos empleados en la industria de los alimentos propuestos como útiles en la generación de hielo fluido.	11
Tabla 1.2. Eliminación de la escarcha en aplicaciones de hielo fluido.	24
Tabla 1.3. Temperatura inicial de congelación de una solución acuosa de sacarosa y etanol de grado alimenticio.	42
Tabla 4.1. Peso de las muestras de las soluciones de gomas empleadas en la experimentación.	70
Tabla 5.1. Calor latente de cristalización de agua tridestilada y soluciones de biopolímeros.	79
Tabla 5.2. Intervalo de temperaturas en el que se generan fracciones de hielo de 0 a 0.4, durante la congelación de agua tridestilada y soluciones de biopolímeros.	85
Tabla 5.3. Temperaturas iniciales de fusión de agua tridestilada y soluciones de biopolímeros.	87
Tabla 5.4. Calor latente de fusión de agua tridestilada y soluciones de biopolímeros.	89
Tabla 5.5. Cantidad de agua cristalizada determinada en el proceso de fusión.	91
Tabla 5.6. Porcentaje relativo de hielo fundido a 10°C.	95
Tabla 5.7. Intervalos de temperatura necesarios de fusión de sistemas con una fracción másica de hielo de 0 a 0.4.	99
Tabla 5.8. Δh Necesario para generar sistemas con fracciones másicas de hielo de 0.05 a 0.4, durante el proceso de cristalización de agua tridestilada.	104
Tabla 5.9. Δh Necesario para generar sistemas con fracciones másicas de hielo de 0.05 a 0.4, durante el proceso de cristalización de soluciones de CMC.	105
Tabla 5.10. Δh Necesario para generar sistemas con fracciones másicas de hielo de 0.05 a 0.4, durante el proceso de cristalización de soluciones de goma xantana	105
Tabla 5.11. Δh Necesario para generar sistemas con fracciones másicas de hielo de 0 a 0.4, durante el proceso de fusión de agua tridestilada.	107
Tabla 5.12. Δh Necesario para generar sistemas con fracciones másicas de hielo de 0.05 a 0.4, durante el proceso de fusión de soluciones de CMC.	108

Tabla 5.13. Δh Necesario para generar sistemas con fracciones máxicas de hielo de 0.05 a 0.4, durante el proceso de fusión de soluciones de goma xantana

108

N O M E N C L A T U R A

Letras latinas

c	concentración másica	(%)
c_V	concentración volumétrica	(%)
x	fracción másica	
v	velocidad	(m s ⁻¹)
k	coeficiente global de transferencia de calor	(W m ⁻² K ⁻¹)
T	temperatura	(°C)
T_c	temperatura inicial de cristalización	(°C)
T_{eq}	temperatura inicial de fusión	(°C)
T_f	temperatura inicial de congelación	(°C)
T_{ref}	temperatura de referencia (0°C)	
L	calor latente	(J g ⁻¹ ó kJ kg ⁻¹)
h	entalpía específica	(J g ⁻¹ ó kJ kg ⁻¹)
C_p	capacidad calorífica específica	(J g ⁻¹ K ⁻¹ ó kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)
$C_{p,app}$	capacidad calorífica aparente	(J g ⁻¹ K ⁻¹ ó kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)
R	constante de los gases ideales	
p_v	presión de vapor	
Q	flujo de calor	
K	constante de medición del equipo	
r	referencia	
t	tiempo	
Q_{amp}	amplitud de la modulación del flujo de calor	
T_{amp}	amplitud de la modulación de la temperatura	
G	energía libre de Gibbs	
S	entropía	

Letras griegas

η	viscosidad	(MPa s)
ρ	densidad	(kg m ⁻³)
λ	conductividad térmica	(W m ⁻¹ K ⁻¹)
μ	potencial químico	
φ	resistencia	

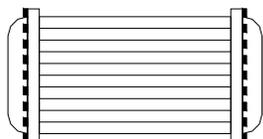
Subíndices

i	hielo
is	hielo fluido
l	líquido (solución)
a	aditivo
w	agua pura o tridestilada
0	inicial o referencia
C	cristalización
M	fusión
s	muestra
r	material de referencia
f	celda de calentamiento

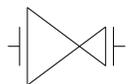
SIMBOLOGÍA



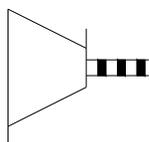
Bomba



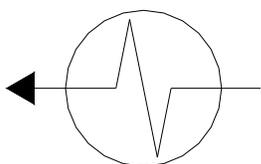
Condensador



Válvula de expansión



Compresor



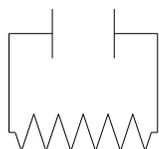
Intercambiador de calor o aplicación



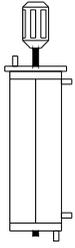
Válvula solenoide



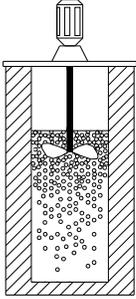
Válvula check



Resistencia



Generador de hielo fluido



Tanque de almacenamiento con agitación

I N T R O D U C C I Ó N

Actualmente, la refrigeración juega un papel crucial en la industria de los alimentos, incluso, la conservación de estos es dividida en dos rubros principales: las altas y las bajas temperaturas. La producción de bajas temperaturas es igualmente importante en otras actividades, ya sean a nivel comercial o industrial.

En los últimos años se han puesto en marcha diversas estrategias para reducir el impacto de las actividades humanas sobre el medio ambiente, algo a lo que la refrigeración no ha quedado fuera, pues sus efectos sobre el ambiente son considerables.

A finales de los años setenta, Mario Molina y Sherwood Rowland [1] desarrollaron una teoría en la que se describe el daño al medio ambiente que ciertos gases generan cuando se vierten a la atmósfera, caracterizando dos fenómenos principales:

- El Efecto Invernadero, que establece que gases como el dióxido de carbono y el metano, absorben las radiaciones infrarrojas dando como resultado un aumento de la temperatura del planeta.
- El Deterioro de la Capa de Ozono, fenómeno en el que ciertos gases que contienen moléculas de cloro, se descomponen con la energía solar y liberan radicales de cloro que deterioran las moléculas de ozono de la atmósfera hasta su desintegración, permitiendo la entrada de las radiaciones ultravioletas.

Los gases objeto del segundo punto de la teoría de Molina y Rowland, eran los clorofluorocarbonos ó CFC's, gases que sustituyeron en la década de 1930 a los hidrocarburos utilizados hasta ese momento en la refrigeración. La causa de la sustitución fue su casi nula toxicidad y su baja flamabilidad.

Sin embargo, el descubrimiento del efecto que ejercen sobre el medio ambiente fue la razón por la que, a finales de la década de 1980, se propusiera su gradual sustitución y, posteriormente, su completa desaparición [2], con lo que la industria de la refrigeración debió acatar las diversas legislaciones a nivel global.

Comenzaron entonces a aparecer alternativas como el uso de gases denominados hidroclorofluorocarbonos (HCFC's) e hidrofluorocarbonos (HFC's), que fueron catalogados, junto con el dióxido de carbono (CO₂), como gases de efecto invernadero [3].

Por otro lado, la refrigeración en todos sus niveles (doméstica, comercial e industrial) supone el consumo del 15% de total de energía eléctrica producida a nivel mundial, por lo que, teniendo en cuenta que la producción de electricidad se hace en gran medida con hidrocarburos, es esta otra forma en que la generación de bajas temperaturas repercute de manera negativa sobre el ambiente, requiriéndose estrategias para reducir los gastos energéticos.

Las alternativas tecnológicas más aceptadas, son los sistemas de refrigeración por absorción y el uso de refrigerantes tóxicos y/o inflamables mediante sistemas denominados *sistemas de refrigeración indirecta* o *sistemas de refrigeración con circuito secundario*. Estos permiten la centralización y simplificación del sistema de producción de frío ya que se trata de una simple recirculación del fluido de trabajo, algo que trae como consecuencia una reducción de emisiones y un mejor control sobre el refrigerante.

Los refrigerantes secundarios más comunes son el agua y las soluciones acuosas binarias o ternarias. Aunque existen otros fluidos, como los alcoholes y glicoles, que pueden emplearse en el transporte de energía, la utilización de agua se prefiere por sus propiedades físicas y térmicas.

Los solutos empleados para generar las soluciones acuosas son variados y destacan los inorgánicos de bajo peso molecular, tales como el cloruro de sodio y el formato de potasio, y los orgánicos de alto peso molecular, como el etilenglicol y el propilenglicol.

El uso de sistemas indirectos de refrigeración tiene ciertos límites como la disminución de la eficiencia termodinámica del sistema de producción de frío, debido a los dos saltos de temperatura existentes: medio a enfriar-refrigerante secundario y refrigerante secundario-refrigerante primario. Por otro lado, las temperaturas de aplicación se limitan por la congelación de las soluciones empleadas y las dimensiones de la instalación representan una desventaja importante a considerar, ya que la cantidad de refrigerante secundario para retirar cierta carga térmica es elevada por la baja capacidad de absorción de calor [4].

En los últimos años y gracias a las innovaciones en la fabricación de hielo, un refrigerante secundario denominado *hielo fluido* ha emergido volviéndose el elemento más eficaz dentro de la refrigeración. Es una suspensión de pequeñas partículas de hielo en una solución acuosa que se puede transportar con bombas convencionales. Esta mezcla une las características de transferencia de calor de un fluido con la gran capacidad de absorción de calor debida a la fusión del hielo, agregando así el concepto de refrigerante secundario con cambio de fase ó simplemente *refrigerante secundario bifásico*.

Se fabrica a partir de la congelación parcial de soluciones acuosas y permite mantener diámetros de tubería y dimensiones de equipos en rangos que proporcionan costos razonables por su gran capacidad de absorción de calor; además, funciona como un material de almacenamiento de energía a corto plazo, permitiendo el uso de la energía a baja temperatura de manera estratégica para reducir consumos energéticos [5].

Su estudio comenzó a principio de la década de los años 1990 en Canadá y Europa y desde entonces se han desarrollado diversos programas, sobre todo en la comunidad europea, para comprender el comportamiento y desarrollar sistemas con un funcionamiento preciso y eficiente [6].

Los estudios se enfocan en dos aspectos fundamentales: los aspectos físicos y reológicos y los aspectos termodinámicos o energéticos. Estos campos de estudio, aunque están muy ligados, se pueden delimitar tomando en cuenta que el primero determina el

funcionamiento de los sistemas de transporte y el segundo la eficiencia de los sistemas de producción de frío.

Puesto que el máximo beneficio del hielo fluido se encuentra en el calor latente del hielo, la capacidad de absorción de calor está en función de la cantidad de hielo en el sistema líquido-hielo, así que, para diseñar sistemas eficientes, tanto en el ámbito del transporte del fluido como en el energético, es necesario conocer con exactitud las relaciones entre las características energéticas y las físicas.

Con esta objetivo se han desarrollado diversos modelos que, basados en la termodinámica clásica, se pueden emplear para describir las características energéticas de los sistemas líquido-hielo. Son bastante exactos y confiables, además, han ayudado a la elaboración de cartas en las que se relacionan características físicas y energéticas; pese a todo, estos modelos se han empleado solo durante la generación de hielo fluido (cristalización), se enfocan a un limitado número de soluciones binarias y no proveen información de las posibles interacciones entre el agua y los solutos, aspecto muy importante y que no debe soslayarse, pues las soluciones propuestas para generar hielo fluido aumentan para superar diversos inconvenientes a nivel práctico y conforme se encuentran aplicaciones.

Las sustancias agregadas al agua son variadas y tienen diversas finalidades, no solamente reducir el punto inicial de congelación, sino también reducir la viscosidad del fluido, aumentar la conductividad térmica y prevenir la aglomeración, entre otras [6]. Un caso concreto se encuentra en la industria de los alimentos, en donde el hielo fluido se puede emplear de forma directa sobre productos cárnicos y vegetales, proponiéndose diversos solutos que se espera no tengan un impacto negativo sobre las cualidades sensoriales de los diversos grupos de alimentos.

Lo expuesto anteriormente, propicia que se busque el desarrollo de nuevas técnicas para determinar y cuantificar las principales características energéticas de un sistema hielo-líquido, no solo a lo largo del proceso de generación, sino también durante el proceso de fusión de las partículas de hielo.

La técnica que se propone como útil en este trabajo es la calorimetría diferencial de barrido con modulación de la temperatura, que proporciona información fisicoquímica de un material a partir de la cantidad de calor que entra o sale de la muestra. Esta técnica de análisis ha sido empleada para determinar la energía necesaria para llevar a cabo reacciones y transiciones de fase de diversos materiales. En el caso de una solución, pueden analizarse los procesos de cristalización y fusión de partículas de hielo, tal y como se ha hecho con diversas sustancias, especialmente con los alimentos.

O B J E T I V O S

OBJETIVO PRINCIPAL

Análisis de los procesos de cristalización y fusión de soluciones de biopolímeros, mediante MDSC, para establecer las características energéticas del hielo fluido.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Evaluación del comportamiento del flujo de calor y capacidad calorífica durante los procesos de cristalización y fusión de agua tridestilada, mediante MDSC, para la obtención de patrones de comportamiento del calor latente, fracción de hielo, entalpía y capacidad calorífica.
2. Estudio de los procesos de cristalización y fusión de soluciones de CMC y goma xantana por MDSC para evaluar su funcionalidad como aditivos generadores de hielo fluido.

P A R T E P R I M E R A : E S T A D O
DEL ARTE

CAPÍTULO 1

E S T U D I O B I B L I O G R Á F I C O D E L H I E L O F L U I D O

El hielo fluido es una tecnología inventada hace más de 80 años en Rusia; sin embargo, su mayor desarrollo se llevó a cabo en la década de los años 1990 en Europa y Canadá, cuando diversos investigadores y compañías, tomaron interés en este nuevo tipo de líquido refrigerante [6]. Los estudios son amplios y se enfocan en aspectos de transferencia de calor, reología, termodinámica y estrategias de uso.

En el presente capítulo, se expone un panorama general de lo que es el hielo fluido, sus características físicas y energéticas, algunos aspectos prácticos y aplicaciones.

1.1 DEFINICIÓN DE HIELO FLUIDO

El hielo fluido es un sistema formado por partículas de hielo suspendidas en un volumen de agua o solución acuosa. De esta suspensión, se destaca la capacidad de ser transportada con una bomba y a través de una tubería de manera semejante al agua helada, siendo esta la razón por la que se conoce también como hielo líquido o hielo bombeable. El diámetro de las partículas de hielo varía desde 300 μm hasta 1mm, dependiendo de la técnica que se emplee para su fabricación. La concentración de cristales para que el sistema pueda considerarse fluido es de 5 a 40% en peso, pero, dependiendo del tamaño de cristales, el sistema se puede seguir comportando como fluido a concentraciones de 65-75% en peso; incluso, en una ausencia total de líquido, el sistema puede transportarse haciendo las modificaciones mecánicas convenientes [5,6,8,9].

Su generación supone la congelación parcial de soluciones acuosas en diversos equipos diseñados especialmente para generar pequeñas partículas de hielo. Las soluciones son una mezcla de agua y otra o más sustancias que alteran las características del hielo fluido que generan. En la sección 1.2 se revisan las soluciones más empleadas, las que han surgido recientemente y se describe un número de aditivos con potencial de uso en la generación de hielo fluido.



Figura 1.1. Hielo fluido en un tanque de almacenamiento [7].

1.2 SOLUCIONES EMPLEADAS PARA LA GENERACIÓN DE HIELO FLUIDO

Como se mencionó anteriormente, la generación de hielo fluido se lleva a cabo mediante la congelación parcial de soluciones acuosas. Las sustancias que se agregan para generar dichas soluciones son variadas, teniendo como principal finalidad la depresión de la temperatura inicial de congelación del agua; no obstante, a consecuencia del número creciente de aplicaciones y de los esfuerzos por superar diversas dificultades prácticas, se agregan sustancias para reducir la viscosidad del fluido, aumentar la conductividad térmica y prevenir la aglomeración, entre otras [6]. Puesto que las funciones son diversas, el

nombre de estas sustancias no puede restringirse al término anticongelante o depresor, por lo que se utiliza el término genérico *aditivo*.

Las soluciones más utilizadas en la generación de hielo fluido, son las comúnmente empleadas como refrigerantes secundarios de una sola fase, mismas que contienen aditivos como:

- Propilenglicol
- Etilenglicol
- Etil alcohol
- Metil alcohol
- Cloruro de calcio
- Cloruro de sodio
- Formato de potasio
- Amoniaco
- Carbonato de potasio
- Glicerol
- Cloruro de magnesio [10].

Las características termofísicas de estas soluciones han sido estudiadas ampliamente en diversos manuales, publicaciones y tesis, por lo que han servido de base para la generación de hielo fluido y el estudio de sus diferentes características termofísicas.

De manera paralela al uso de estos aditivos, novedosas sustancias han sido consideradas para generar hielo fluido; por ejemplo, ciertas proteínas encontradas en especies animales que habitan en zonas árticas, han sido propuestas como depresores de la temperatura de congelación del agua y como agentes útiles contra la aglomeración de las partículas de hielo [11,12].

De igual manera, Fikiin y Fikiin [13] han trabajado en la congelación de alimentos utilizando un hielo fluido generado con una solución ternaria de distintas proporciones de

agua, sacarosa y etanol de grado alimenticio, cuyas características termofísicas han sido descritas mediante modelos y algunas mediciones básicas.

Tabla 1.1. Aditivos empleados en la industria de los alimentos propuestos como útiles en la generación de hielo fluido [14].

Aditivo	Aditivo
Benzoato de sodio	Goma xantana
Bisulfito de sodio	Propilenglicol
Bisulfato de potasio	Goma guar
Carbonato de potasio	Glicerina
Cloruro de potasio	Carboximetilcelulosa (CMC)
Caseinato de sodio	Sorbitol
Sacarosa	Manitol

Ure [14], expone un gran número de aditivos empleados en la industria de alimentos, como elementos potencialmente convenientes en la generación de hielo fluido capaz de emplearse de manera directa sobre distintos grupos de alimentos. Algunos de los aditivos propuestos se presentan en la tabla 1.1, donde se expone la pluralidad en cuanto a su composición química.

1.2.1 Carboximetilcelulosa de sodio (CMC) y goma xantana como aditivos útiles en la generación de hielo fluido

La carboximetilcelulosa ó CMC, es una sal sódica de carboximetilcelulosa, un derivado de celulosa. Es un material bastante higroscópico, por lo que se utiliza para evitar la sinéresis

en geles. En los alimentos se usa en concentraciones menores al 1 % en peso y, en muchas ocasiones, en el intervalo de 0.1 - 0.5 %. Al utilizarse este aditivo en postres congelados, la velocidad de fusión de los cristales se ve disminuida, por lo que el producto puede soportar cambios de temperatura.

Por otro lado, la goma xantana es un carbohidrato producido mediante un proceso biotecnológico. Se usa en alimentos para controlar propiedades reológicas; en postres congelados, en especial, se emplea para resistir cambios térmicos repentinos a concentraciones de 0.2 % en peso.

Estos biopolímeros pueden ser usados como aditivos en la generación de hielo fluido por los efectos sobre la fusión de los cristales de hielo y, aunque presentan el inconveniente de proveer de alta viscosidad al agua, si se usan en concentraciones bajas, es posible que generen un hielo fluido manejable con bombas centrífugas con modificaciones en los impulsores o bombas de desplazamiento positivo; asimismo, ambos compuestos son compatibles con sales de potasio y sodio, además de solutos orgánicos de bajo peso molecular (azúcares y alcoholes), que reducen la viscosidad de sus soluciones [15,16,17].

1.3 GENERACIÓN DE HIELO FLUIDO

El generador de hielo fluido es el componente en el cual se evapora el refrigerante primario para congelar parte del agua de la solución. Estos equipos son sencillos en cuanto a la forma en que se alimentan, ya que, simplemente se inundan, evitando recirculaciones costosas y con alto consumo de energía.

En la actualidad, los generadores de hielo fluido han evolucionado en gran medida desde el comienzo de los estudios sobre este líquido refrigerante secundario. Uno de los primeros y más usado en los diversos sistemas instalados en todo el mundo, es el generador de hielo de superficie raspada, muy conocido en la fabricación de hielo en escamas. Otros, como el

generador de hielo mediante el sistema expulsor, que son relativamente nuevos y costosos, son útiles en el control de la cantidad y tamaño de las partículas de hielo.

Para la fabricación de hielo fluido deben conocerse tres aspectos fundamentales durante el proceso de formación de cristales: el subenfriamiento y supersaturación de la solución, la nucleación o crecimiento de núcleos que formarán cristales y, finalmente, el crecimiento de los cristales. Este último proceso consiste de tres pasos: la transferencia de masa por difusión de las moléculas de agua desde el seno de la solución hasta el núcleo, la incorporación de moléculas en la superficie y la eliminación de calor generado en el cambio de fase. Dependiendo del tipo de generador de hielo fluido, cualquiera de estos tres pasos puede ser bloqueado para limitar el crecimiento de los cristales.

Los equipos diseñados para generar hielo deben, también, superar dos desventajas desde el punto de vista de transferencia de calor y de transferencia de masa: la baja conductividad térmica del hielo y la adhesión del hielo a las superficies que transfieren calor [18].

Tomando en cuenta estas consideraciones básicas, los principales conceptos de generación de hielo fluido se describen a continuación.

1.3.1 Generación de hielo fluido por intercambiador de superficie raspada

La generación de hielo fluido utilizando partes móviles en contacto con el agua es, actualmente, la más aceptada. Tradicionalmente los generadores de hielo de superficie raspada, también conocidos como cristalizadores de superficie raspada, han sido usados por mucho tiempo en la industria química y de los alimentos para el enfriamiento, congelación, pasteurización y cristalización de diversos productos.

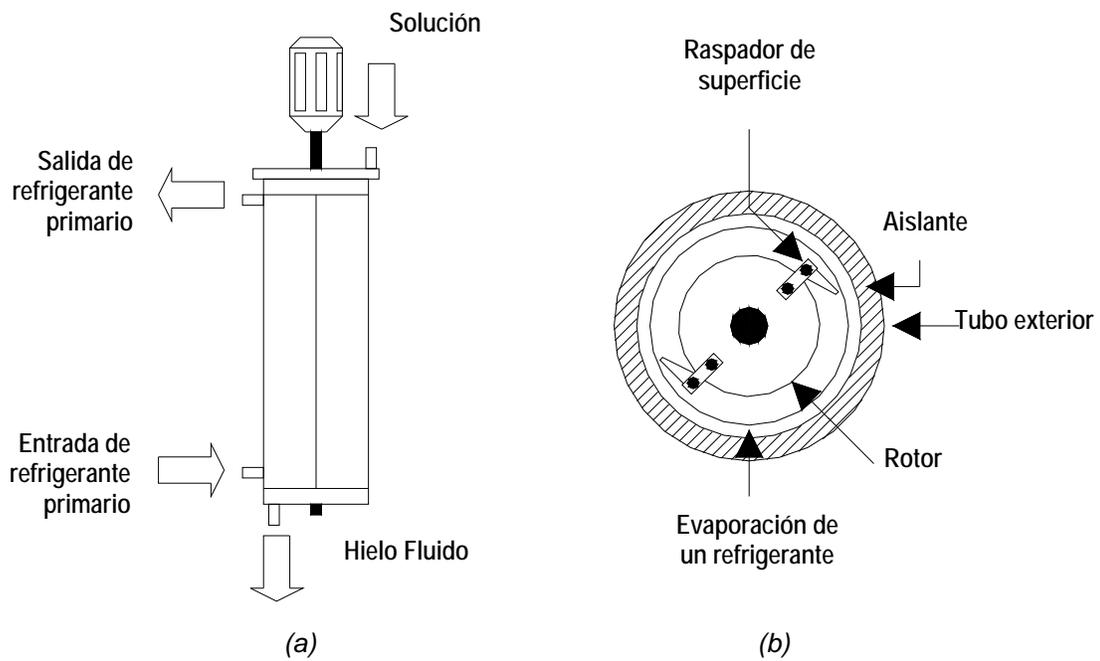


Figura 1.2. Generador de hielo por superficie raspada: diagrama de flujo (a) y corte transversal (b) [9].

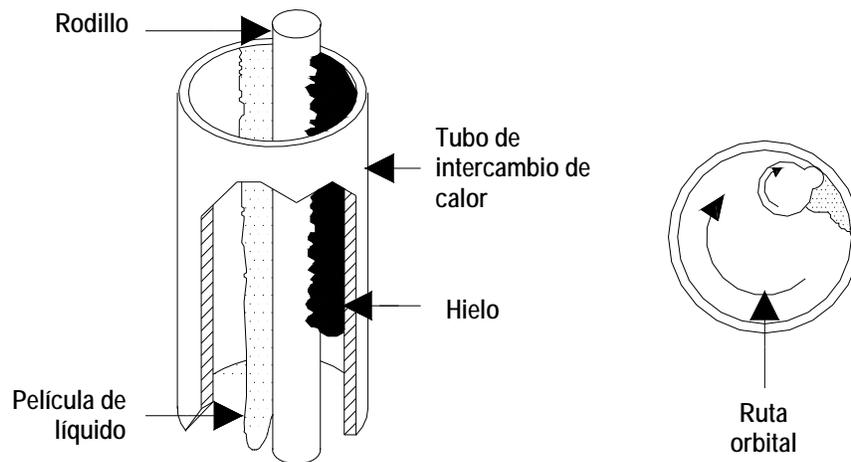


Figura 1.3. Generador de hielo fluido de superficie raspada (rodillo orbital) [18].

El generador consiste de un intercambiador de calor de casco y tubo, enfriado en la parte externa por la evaporación de un refrigerante, mientras que en la parte interna unas cuchillas montadas en un rotor, previenen la formación de acumulaciones de cristales sobre las paredes internas (figura 1.2). Esta última acción, evita que se forme una resistencia térmica que disminuye la transferencia de calor desde el fluido interno hasta el refrigerante en evaporación [18].

Un sistema similar, es un intercambiador de calor con superficie raspada, pero no con cuchillas, sino con un rodillo que gira de manera orbital desplazando las acumulaciones de cristales de hielo en las paredes (figura 1.3).

1.3.2 Producción de hielo fluido por subenfriamiento

Este concepto utiliza un intercambiador de calor multitubular que otorga un subenfriamiento al agua, disminuyendo su temperatura varios grados centígrados debajo del punto inicial de congelación sin formación de hielo en las paredes. Antes de que el agua abandone el evaporador por completo, se perturba el flujo para obtener cristales de hielo. La fracción de hielo depende del subenfriamiento del líquido dejando el evaporador y se incrementa a razón de 1.25% por cada grado Celsius de de subenfriamiento. La descripción gráfica se muestra en la figura 1.4 [9].

1.3.3 Generación de hielo fluido por vacío

En este concepto, los cristales de hielo se forman en la condición del punto triple del agua (0.0061 bar. y 0.01°C). En este estado, el calor latente se libera en forma de vapor de agua, que es removido mediante un compresor que, a su vez, reduce la presión del recipiente frío donde se encuentra el agua, manteniendo una presión baja. El vapor de agua es condensado y, debido que este generador opera a una presión menor a la atmosférica, se requiere de una remoción de gases incondensables con una bomba de vacío [9]. La descripción básica se observa en la figura 1.5.

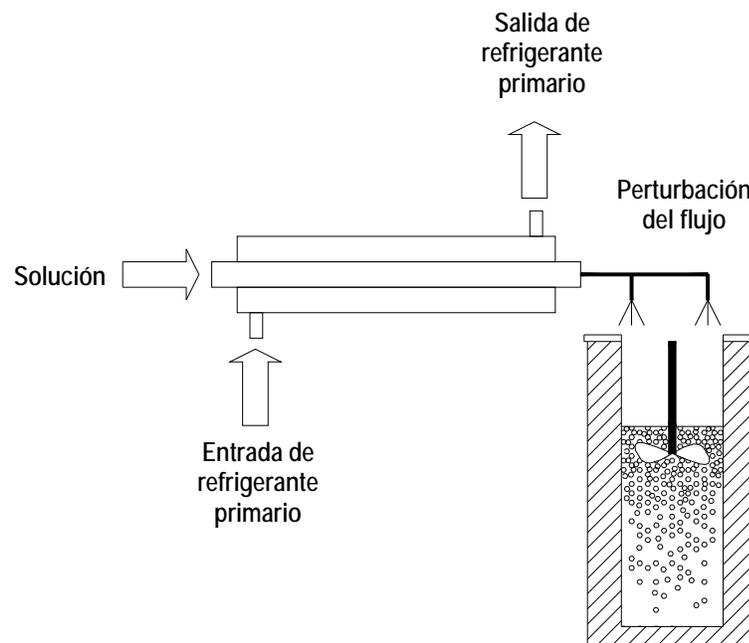


Figura 1.4. Generación de hielo fluido mediante el subenfriamiento de una solución acuosa [9].

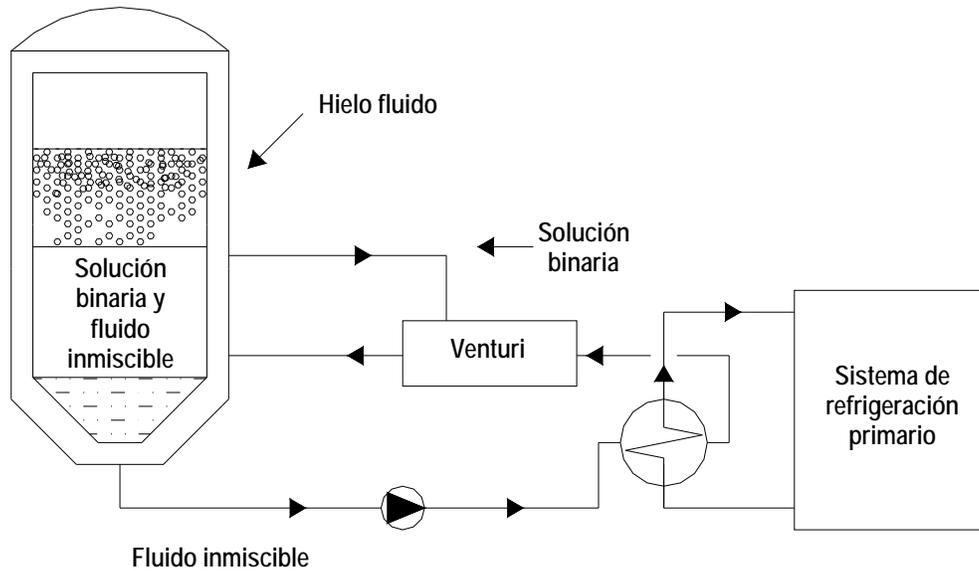


Figura 1.6. Producción de hielo fluido mediante el sistema expulsor [9].

1.3.5 Generación de hielo fluido por ultrasonido

De acuerdo con este método, una cantidad de agua subenfriada puede convertirse en cristales de hielo mediante las vibraciones ultrasonoras, dando como resultado una alta densidad de cristales de hielo. La gran cantidad de partículas de hielo, se explica por la formación de un gran número de núcleos formadores de cristales de hielo.

1.4 ASPECTOS PRÁCTICOS DE SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN SECUNDARIA CON HIELO FLUIDO

Para poder analizar los aspectos prácticos de sistemas secundarios de refrigeración con hielo fluido, es conveniente realizar una breve reseña del funcionamiento básico de un sistema de refrigeración con un circuito secundario.

En el sistema de refrigeración con circuito secundario, se utiliza un fluido intermediario para poner en contacto la carga térmica con el evaporador (figura 1.7) [4].

El fluido intermediario, recibe el nombre de *refrigerante secundario*, mientras que el fluido de trabajo en el sistema primario de producción de frío, se denomina *refrigerante primario*.

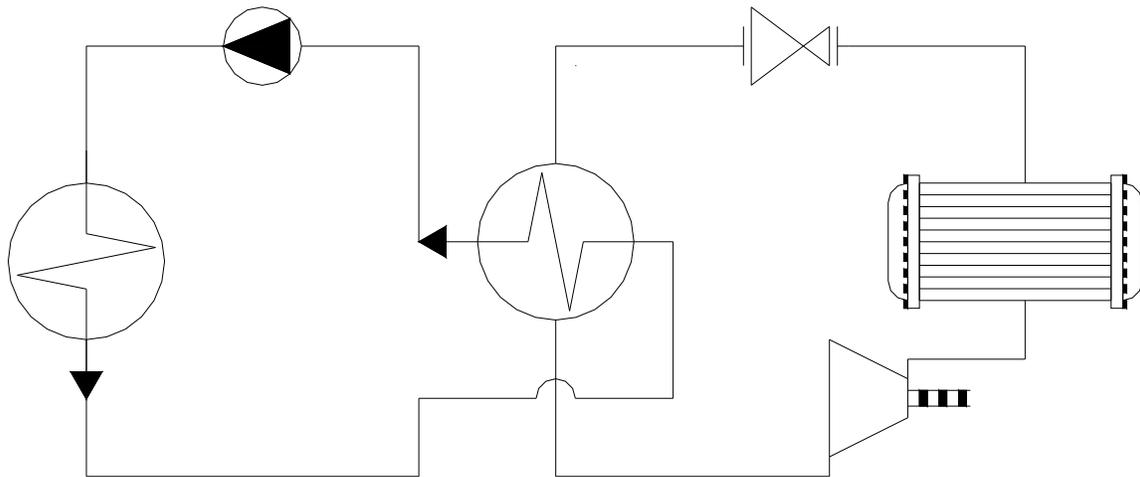


Figura 1.7. Sistema de producción de frío con circuito de enfriamiento indirecto [4].

Los principales componentes de los sistemas de distribución de frío con hielo fluido son, en esencia, los mismos utilizados para los sistemas de refrigeración secundaria con un fluido monofásico o sin cambio de estado. Los elementos que se agregan son bombas individuales para cada intercambiador de calor, o aplicación, según sea el caso, y el tanque de almacenamiento y homogeneización. El evaporador del sistema de refrigeración primario, es el generador de hielo fluido.

1.4.1 Distribución de frío mediante hielo fluido

La figura 1.8, presenta el diseño básico para la distribución de hielo fluido desde el tanque de almacenamiento hasta las diferentes aplicaciones.

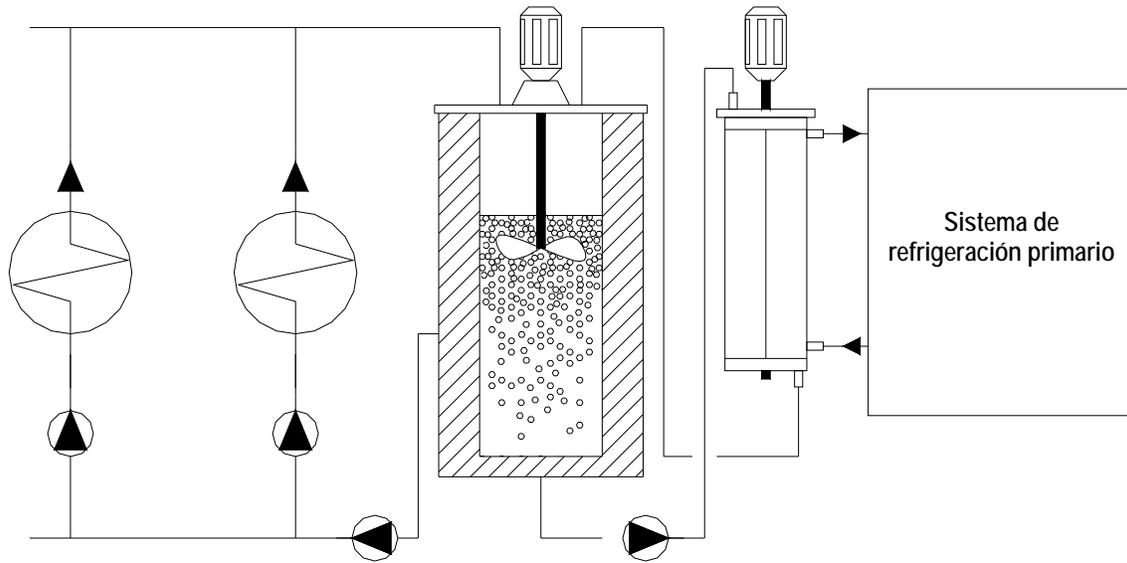


Figura 1.8. Diseño básico de un sistema de refrigeración indirecto con hielo fluido como refrigerante secundario [19].

Como se observa en la figura anterior, el generador de hielo fluido se alimenta desde la parte inferior del tanque, ya que es esta la zona en donde se encuentra la menor concentración de hielo a consecuencia de la diferencia de densidades. El hielo fluido recién generado, es enviado hacia el tanque de almacenamiento por la parte superior del mismo. La succión para la distribución hacia las distintas aplicaciones (intercambiadores de calor o unidades de enfriamiento por contacto directo), se hace de una altura intermedia del tanque de almacenamiento. La agitación es necesaria para proveer de homogeneidad al fluido.

1.4.2 Estrategias para la distribución y utilización del hielo fluido

Existen tres maneras principales de utilizar el hielo fluido [19,20], cuya selección depende del uso final, necesidades a cubrir y criterios de diseño. Estas son:

- a. Suministro de un flujo heterogéneo. En esta estrategia de uso, se proporcionan una homogeneidad casi perfecta a un volumen de hielo fluido que, posteriormente, se envía a las distintas aplicaciones de manera análoga a un fluido refrigerante con evaporación (figura 1.9).

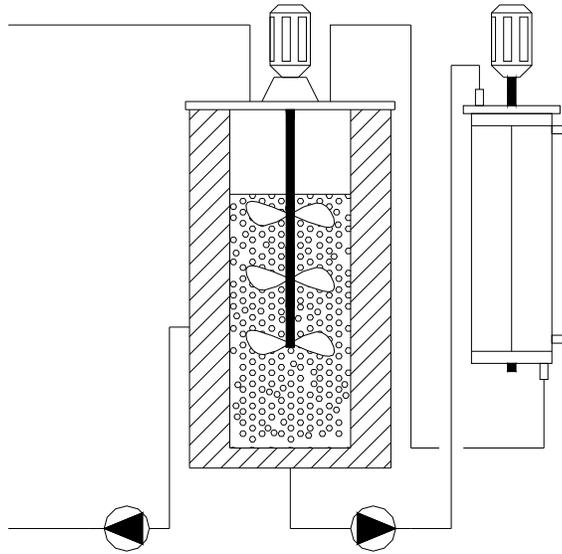


Figura 1.9. Suministro de hielo fluido en forma de un flujo homogéneo de líquido y partículas de hielo [19,20].

- b. Suministro de hielo fluido en forma de un flujo heterogéneo con una baja cantidad de partículas de hielo o con ausencia total de estas. En esta estrategia, se envía hacia las aplicaciones hielo fluido con una baja cantidad de partículas de hielo o con ausencia total de estas. Puesto que la distribución de las partículas de hielo no es homogénea, la agitación en el tanque de almacenamiento es parcial y la succión del fluido se hace desde la parte inferior del mismo, que es donde existe una menor cantidad de partículas de hielo (figura 1.10). Esta estrategia se emplea sobre todo en aire acondicionado.

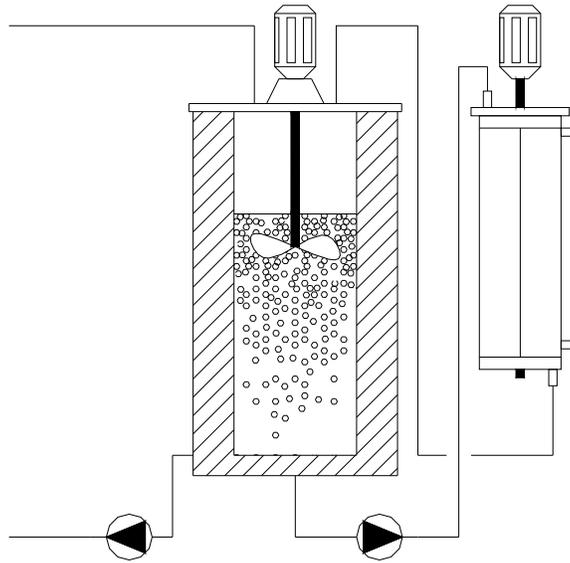


Figura 1.10. Suministro de hielo fluido en forma de un flujo heterogéneo con una baja cantidad de partículas de hielo con ausencia total de estas [19,20].

- c. Suministro de un flujo heterogéneo con un gran cantidad de partículas de hielo o con ausencia total de líquido. El hielo se acumula en gran cantidad en un tanque de almacenamiento en la parte superior y cuando se requiere cubrir una demanda de enfriamiento, se envía como hielo sin líquido o se mezcla con una pequeña cantidad de la solución proveniente de las aplicaciones o con agua renovada (figura 1.11). Esta estrategia se emplea para enfriar productos alimenticios tales como el pescado, vegetales y otros en los que se requiera un enfriamiento por contacto directo con el hielo fluido.

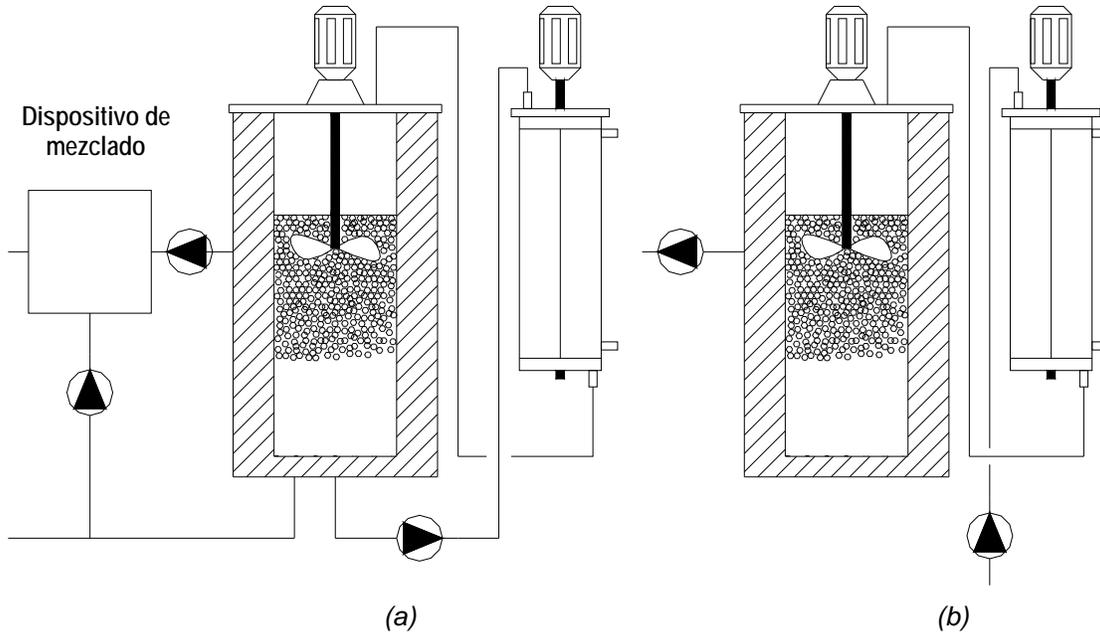


Figura 1.11. Suministro de hielo fluido en forma de un flujo heterogéneo de una composición mayoritaria de partículas de hielo (a), o con ausencia total de líquido y alimentado con solución fresca (b) [19,20].

1.4.3 Elementos mecánicos y aditamentos

Un elemento muy importante en el campo del hielo fluido es el tanque de almacenamiento, lugar en donde se guarda la energía a baja temperatura para su posterior utilización. Este tanque debe de estar aislado y poseer elementos móviles para la agitación y homogeneización del hielo fluido. El control de este elemento debe hacerse en agitación, volumen y temperatura para asegurar una buena distribución del hielo.

En los sistemas de distribución de hielo fluido se emplean aditamentos similares a aquéllos usados en la distribución de frío con refrigerantes secundarios sin cambio de fase; no obstante, se debe poner atención en los aditivos que contiene el hielo fluido, que pueden dañar los materiales metálicos, por lo que se recomienda el uso del plástico como material de fabricación de los diversos accesorios. Otro aspecto a considerar es el tamaño de los cristales de hielo que, si son relativamente grandes, pueden causar bloqueos en tuberías y

aditamentos, razón por la cuál se deben desarrollar algunas ingeniosas variaciones, sobre todo en las líneas derivadas de los cabezales de distribución del fluido.

Conviene señalar, que el uso de válvulas de tres vías debe ser evitado en lo posible por las potenciales obstrucciones generadas en estas [19]. Medidores de flujo y controladores de la concentración de partículas de hielo son necesarios en la distribución de hielo fluido. Las bombas empleadas pueden ser bombas centrífugas empleadas en el transporte de agua, bombas con pequeñas modificaciones en los impulsores y bombas de desplazamiento positivo. La selección de estas depende de las características del fluido.

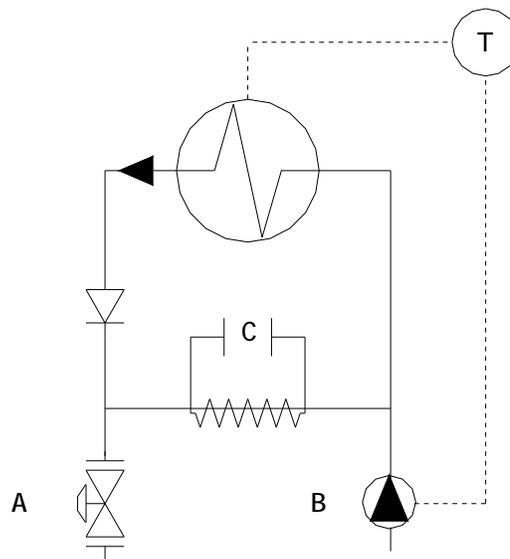


Figura 1.12. Método de eliminación de la escarcha formada en los intercambiadores de calor mediante el uso de una resistencia eléctrica [19].

El control de suministro y distribución es básico y sencillo, pues se utilizan termopares y válvulas solenoides como principales elementos de control y regulación. La figura 1.12, es un ejemplo del control y regulación. Muestra la manera de eliminar la escarcha por medio de una resistencia térmica que, al activarse, calienta el fluido que es recirculado a lo largo del intercambiador de calor. El termopar *T*, controla el suministro de refrigerante. La tabla

1.2 resume el funcionamiento de este sistema durante el funcionamiento, el paro del ciclo y eliminación de la escarcha.

Tabla 1.2. Eliminación de la escarcha en aplicaciones de hielo fluido [19].

	Demanda de enfriamiento		Eliminación de escarcha
	SI	NO	
A	Abierto	Cerrado	Cerrado
B	Encendido	Apagado	Encendido
C	Apagado	Apagado	Encendido

1.5 APLICACIONES DE HIELO FLUIDO

Los usos del hielo fluido son bastante amplios y crecen constantemente como resultado de la facilidad de manejo y su elevada capacidad de absorción de calor en comparación con otros líquidos refrigerantes. Se emplea como medio de almacenamiento de energía, refrigerante e incluso como un medio de congelación. Los usos más comunes y algunos ejemplos se detallan en los párrafos siguientes.

1.5.1 Aire acondicionado

En la industria del acondicionamiento de aire, el hielo fluido es un elemento de enfriamiento muy versátil, por lo que existe un gran número de sistemas instalados alrededor del mundo. Se suministra a enfriadores de aire o difusores, en donde se retira la carga térmica del aire del recinto. Se dispone de un sistema de producción de frío convencional (por compresión mecánica de vapor o por absorción), de un sistema

generador de hielo fluido y tanques de almacenamiento, desde donde el hielo es suministrado. La solución resultante es bombeada nuevamente hacia los tanques de almacenamiento para después ser enviada a los generadores de hielo fluido. Mediante este sistema se reduce el tamaño de los intercambiadores de calor y tuberías, además de que se alcanzan temperaturas más bajas reduciendo el flujo volumétrico de aire.

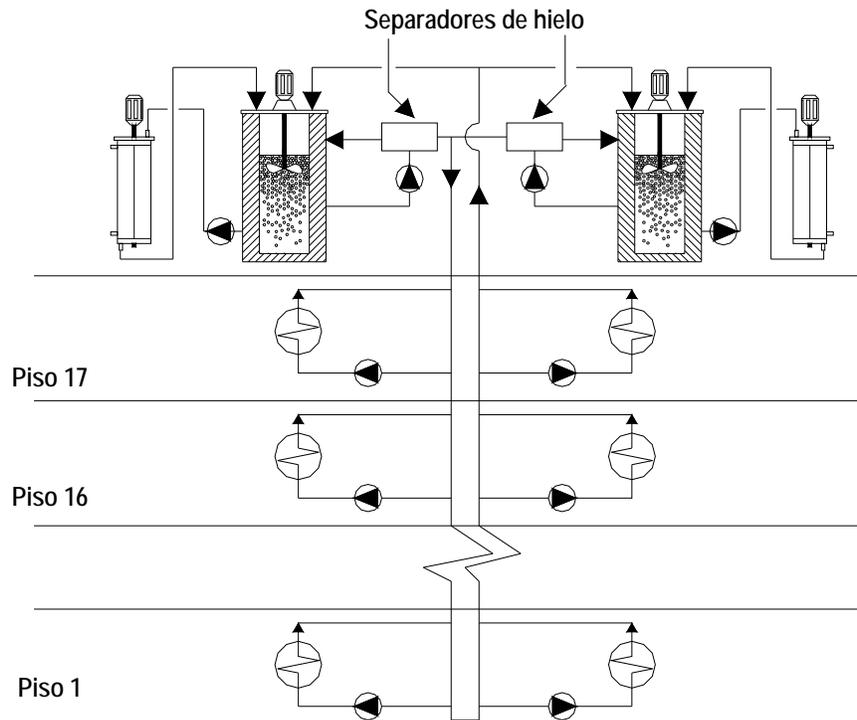


Figura 1.13. Descripción de un sistema de acondicionamiento de aire utilizando hielo fluido en un edificio comercial en Osaka, Japón [21].

La figura 1.13 describe la forma de distribución de hielo fluido a través de un edificio comercial. El sistema consta de dos equipos de producción de hielo fluido de superficie raspada, a los que un sistema de refrigeración primario por absorción da servicio. Desde dos tanques de almacenamiento, se envía el hielo hacia un par de equipos de separación para obtener una fracción de cristales de hielo deseada. Un juego de bombas impulsa la suspensión que contiene 20% de cristales de hielo hacia los intercambiadores de calor de

los distintos pisos para retirar la carga térmica del aire [21]. Posteriormente la solución regresa para ser reciclada en los tanques de almacenamiento.

Los recintos que se pueden enfriar no solo son comerciales, sino que se pueden enfriar habitaciones donde se lleve a cabo una actividad que genera mucho calor o, simplemente, en espacios donde se desea retirar una carga térmica. Un ejemplo de esto es la industria minera, que ha comenzado a utilizar estos sistemas para retirar el calor generado por las máquinas, la destrucción de rocas.

1.5.2 Almacenamiento de energía y enfriamiento de procesos

Un ejemplo de almacenamiento de energía con hielo fluido en donde se utiliza una solución binaria sin partículas de hielo, es una planta productora de queso en Hanford, California, la cual tiene una demanda energética de 2546 kW al día [23]. La demanda máxima de enfriamiento comienza a las 7:00 a.m., requiriéndose una capacidad de 396 kW de enfriamiento. Esta demanda permanece durante solo una hora al día y, durante el resto del día, la demanda varía de 56 a 148 kW, valores que representan menos del 40% de la demanda energética máxima. Para reducir los costos energéticos de la demanda máxima, fue instalado un sistema de generación y almacenamiento de hielo fluido, capaz de almacenar hasta 763 kW de energía en forma de calor latente y sensible. El sistema opera de manera continua y genera hielo fluido con una concentración de cristales de hielo de 5 a 10 % en peso, a partir de una solución acuosa de propilenglicol al 7 % en volumen. La solución sin partículas de hielo que reposa en el fondo del tanque, es enviada a los diversos equipos intercambiadores de calor para, posteriormente, retornar al tanque de almacenamiento donde se asperja sobre los cristales de hielo que flotan en la parte superior del tanque de almacenamiento.

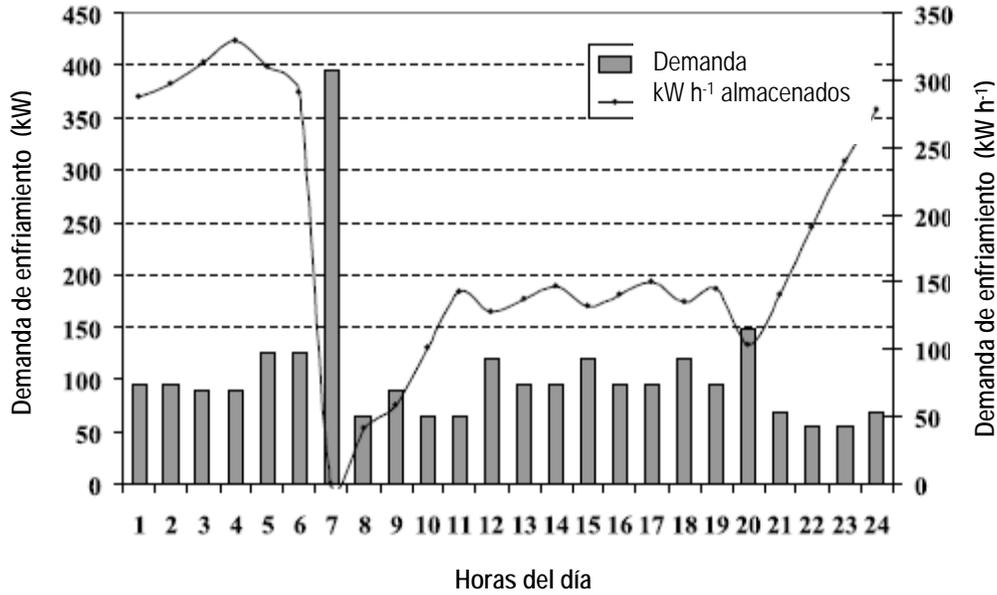


Figura 1.14. Demanda energética y energía almacenada en un sistema generador de hielo fluido instalado en una planta elaboradora de queso en Hanford, California [23].

La figura 1.14 muestra la demanda energética de la planta (barras) y la cantidad de energía acumulada en forma de hielo fluido (línea sólida). La cantidad de energía almacenada disminuye drásticamente a las siete horas al emplearse el hielo fluido generado y almacenado en horas previas del día. A las 20 horas comienza la producción y almacenamiento de hielo para su utilización al día siguiente.

El hielo fluido puede también suministrarse a diversas aplicaciones sustituyendo a los refrigerantes que absorben calor por evaporación. Tal es el caso de un almacén de productos cárnicos instalado en Bélgica, en donde el hielo fluido se suministra a intercambiadores de calor, cámaras de refrigeración, cuartos de proceso e incluso, se emplea como medio de enfriamiento de condensadores que dan servicio a equipos de congelación de muy baja temperatura, volviéndose el circuito de hielo fluido parte de un sistema de refrigeración en cascada.

1.5.3 Enfriamiento de productos pesqueros

Esta fue una de las primeras aplicaciones desarrolladas en la industria de los alimentos. Se utiliza el agua salina del mar como la solución base para generar hielo fluido, mismo que se suministra con una elevada concentración de partículas sólidas o como cristales sin líquido.

El tiempo de enfriamiento es bastante menor que el tiempo tomado utilizando hielo en escamas como se aprecia en la figura 1.15, donde se logra observar una drástica disminución del tiempo de enfriamiento de pescado cuando se utiliza al hielo fluido en lugar de hielo en escamas. Cuando se utiliza hielo en escamas toma cinco horas el alcanzar 4 °C; pero si se utiliza hielo fluido, toma alrededor de media hora alcanzar la misma temperatura [21].

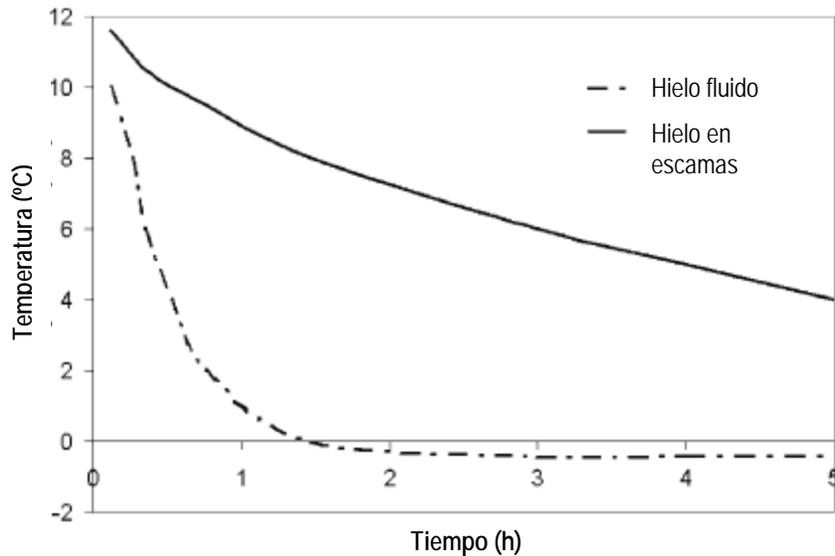
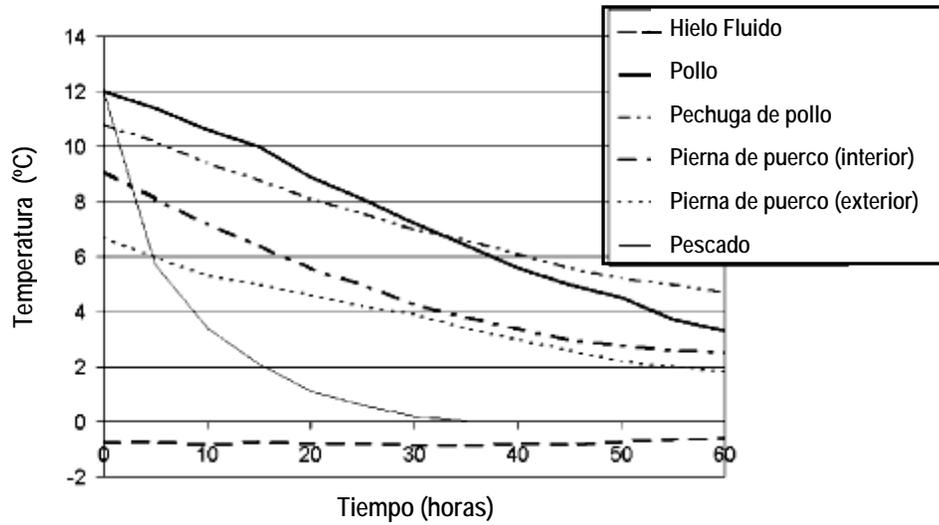


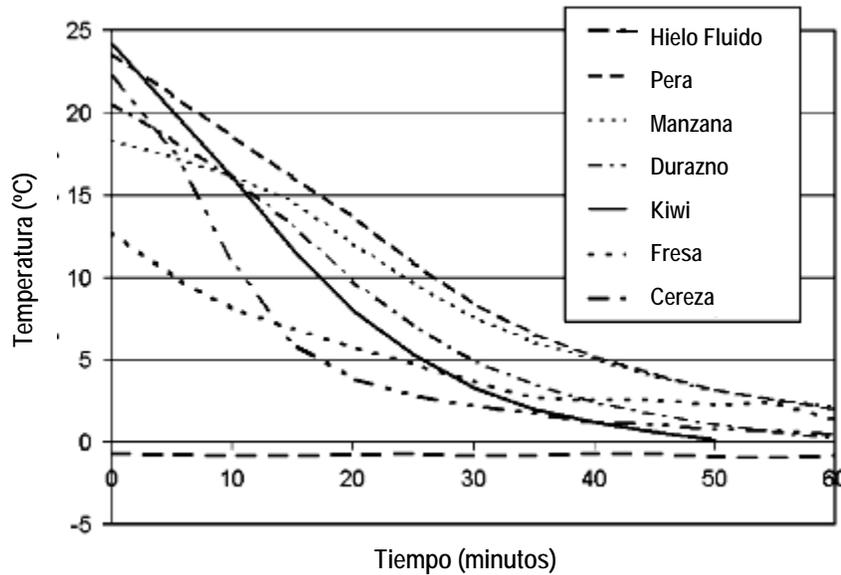
Figura 1.15. Comparación de tiempos de enfriamiento de pescado con hielo fluido y hielo en escamas [21].

1.5.4 Enfriamiento directo de vegetales y carne

La forma de llevar a cabo estas operaciones es sumergiendo el producto en un volumen de hielo fluido. Las soluciones empleadas para la fabricación de hielo fluido tienen como aditivos empleados en la industria de alimentos [22].



(a)



(b)

Figura 1.16. Tiempo de enfriamiento de productos cárnicos (a) y frutas (b) utilizando hielo fluido [22].

La figura 1.16a presenta el tiempo necesario para reducir la temperatura hasta dos grados centígrados de distintos tipos de carne, mientras que en la figura 1.16b se expone el tiempo necesario para reducir la temperatura hasta casi cero grados centígrados de algunas frutas. En ambas figuras se presenta la temperatura del hielo fluido, misma que permanece casi constante ya que el hielo absorbe calor el calor sensible de los alimentos en forma de calor latente.

El hielo fluido fue elaborado a partir de una solución binaria de agua y de los aditivos con número comercial E340, E501 y E339 para el enfriamiento de carnes, frutas y verduras respectivamente. El producto fue completamente sumergido en baño de hielo fluido hasta que se alcanzó una temperatura de 0 °C. La línea punteada indica la temperatura a la que se encuentra el hielo fluido, siendo constante debido a que la mayor cantidad de calor retirado es cedido al hielo como calor latente, provocando el cambio de estado del agua de sólido a líquido evitando un aumento de temperatura considerable.



(a)



(b)

Figura 1.17. Enfriamiento de frutas (a) y hortalizas (b) con hielo fluido [24].

1.5.5 Almacenamiento de vegetales y carne

El hielo fluido es ideal para almacenar vegetales y carnes a bajas temperaturas, ya que proporciona gran área de contacto y el calor latente del agua es aprovechado al máximo. Se

puede enfriar el producto utilizando la técnica adecuada (por aire, agua, vacío o hielo) y, posteriormente, conservarlo a una temperatura agregando el hielo en los contenedores. Esto se hace transportando el hielo mediante tuberías flexibles o introduciendo los contenedores a equipos que puedan suministrar la cantidad de hielo necesaria [20,22].

1.5.6 Congelación de vegetales

Recientemente se ha comenzado a desarrollar una técnica para congelar vegetales que consiste en sumergir el producto en líquidos refrigerantes que no se evaporan (soluciones acuosas frías), obteniéndose grandes ventajas como altas velocidades de transferencia de calor, pequeños cristales en el producto, menores inversiones y costos de operación. Esta técnica está siendo perfeccionada mediante la fluidización de los cristales de hielo, pues se ha descubierto que si se utilizan pequeños cristales de hielo en la solución, los coeficientes de transferencia de calor aumentan y se disminuye el tiempo de congelación. Cuando se utilizan soluciones sin cristales de hielo, se alcanzan valores de coeficientes de transferencia de calor que fluctúan en el intervalo de 475 a 900 W m⁻² K⁻¹; pero cuando la solución contiene cristales de hielo, los coeficientes de transferencia de calor están dentro del intervalo 1000 a 2000 W m⁻² K⁻¹. Enfriando de 25 a -18 °C, los tiempos de enfriamiento para frutas pequeñas como fresas, cerezas y chícharos son de 8, 3 y 1.5 minutos respectivamente.



(a)



(b)

Figura 1.18. Hielo fluido empleado para enfriar vegetales al inicio del proceso (a) y cuando se alcanzado una máxima turbulencia (b) [24].

A pesar de esto, existen algunos problemas con el manejo del fluido, sobre todo con la viscosidad, que es aumentada por los solutos empleados y las concentraciones de estos [13,25]. En la figura 1.18a se aprecia el inicio del proceso de congelación y en la figura 1.18b el proceso en un estado avanzado donde se ha alcanzado una máxima turbulencia del hielo fluido para aumenta el coeficiente global de transferencia de calor.

1.6 HIDRODINÁMICA Y ASPECTOS BÁSICOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR

El hielo fluido es un líquido cuyo comportamiento mecánico es bastante complejo por presentar partículas sólidas. Por otro lado, debido que es un fluido cuya composición de partículas sólidas, concentración de aditivo y naturaleza de este son variables, se presentan formas de caracterizar el fluido y algunos resultados obtenidos para ciertas soluciones generadoras de hielo fluido.

1.6.1 Tipo de fluido

A causa de las altas viscosidades del hielo fluido, fluye en un régimen laminar a través de una tubería o intercambiador de calor, aunque esta condición varía dependiendo, sobre todo, de la cantidad de partículas de hielo que contenga y de la velocidad. El régimen turbulento se presenta principalmente en generadores de hielo fluido.

El perfil de velocidad dentro de una tubería es muy similar al de un fluido tipo Bingham, esto cuando la distribución de las partículas de hielo es homogénea. Estas observaciones fueron hechas por Vuarnoz et al [26] con una técnica relativamente nueva denominada UVP (Ultrasonic Velocity Profiler), con la que se logró observar el perfil de velocidad de las partículas de hielo. La figura 1.19 muestra el perfil de velocidad del modelo de un fluido tipo Bingham. El eje de las ordenadas es el radio interno de una tubería, en donde el valor cero representa el centro de la tubería. Se muestran los valores calculados mediante la

solución teórica del modelo de un fluido tipo Bingham y los obtenidos de las mediciones prácticas de hielo fluido con 7.5 % en peso de partículas de hielo. Las imágenes obtenidas con el UVP, se muestran en la figura 1.20. Los puntos blancos y los sólidos representan las mediciones hechas por dos transductores colocados en diferente posición.

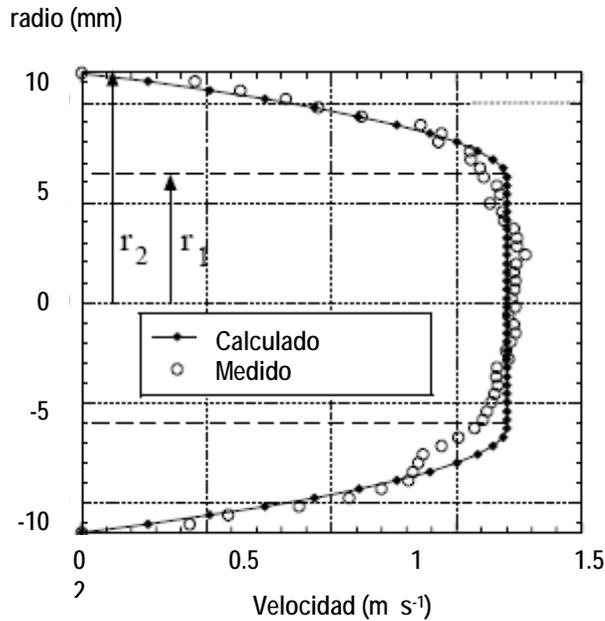


Figura 1.19. Perfil de velocidad de un flujo de hielo fluido a través de una tubería [26]

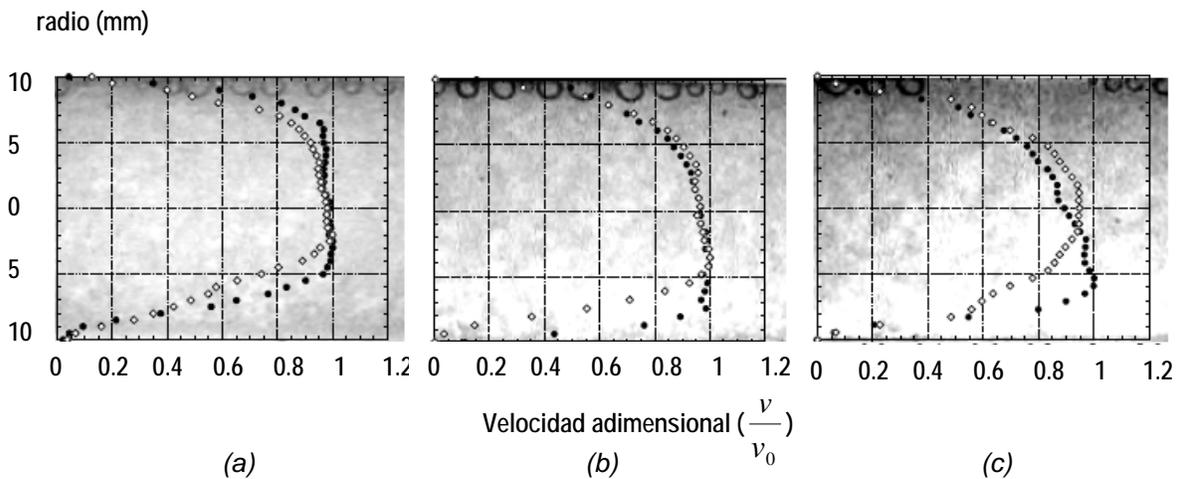


Figura 1.20. Perfil de velocidad de un flujo de hielo fluido a través de una tubería observado mediante UVP. Variaciones de flujo másico: 0.21 kg s^{-1} (a), 0.09 kg s^{-1} (b) y 0.06 kg s^{-1} (c). [26].

Se debe hacer hincapié en que este perfil de velocidades es representativo de un flujo de hielo fluido través de una tubería o un intercambiador de calor, pues en los generadores de hielo fluido predomina el régimen turbulento.

1.6.2 Viscosidad

La viscosidad del hielo fluido puede determinarse mediante varios métodos matemáticos, dentro de los cuáles destaca la utilización de la ecuación de Einstein, que se basa en la suposición de que esferas perfectas están suspendidas en el líquido. La ecuación (1.1) es la ecuación de Einstein con una modificación en la terminología para utilizarla cuando las partículas sólidas son cristales de hielo.

$$\eta = \eta_1 [(1 + 2.5)(c_{v,i})] \quad [27] \quad (1.1)$$

La ecuación (1.1), deja la viscosidad η , del fluido bifásico en función de la concentración volumétrica de las partículas sólidas.

Otro modelo matemático propuesto es la ecuación de Thomas, que utiliza también la concentración de partículas sólidas para determinar el valor de la viscosidad. Este modelo se ha vuelto el más popular para la determinación de la viscosidad de diversas suspensiones que contienen partículas sólidas por considerar interacción entre las partículas sólidas y el líquido adyacente [8,27]. La ecuación (1.2) es el modelo propuesto por Thomas con una nomenclatura adaptada para su uso en sistemas líquido-hielo.

$$\eta = \eta_1 (1 + 2.5c_{v,i} + 10.05c_{v,i}^2 + 0.00273e^{16.6c_{v,i}}) \quad (1.2)$$

Basados en el modelo de cálculo de viscosidad de Thomas, Kitanovski y Poredos [27] han desarrollado el propio para calcular la viscosidad de un flujo heterogéneo de hielo fluido. La figura 1.21 presenta el efecto de la velocidad y la concentración másica de hielo, c_i ,

sobre la viscosidad del hielo fluido generado a partir de una solución de agua y etanol al 10 % en masa. El diámetro interno de la tubería, D , es de 27.1mm y el diámetro de las partículas de hielo es de 1 mm. Los resultado se comparan con los obtenidos utilizando el modelo de Thomas.

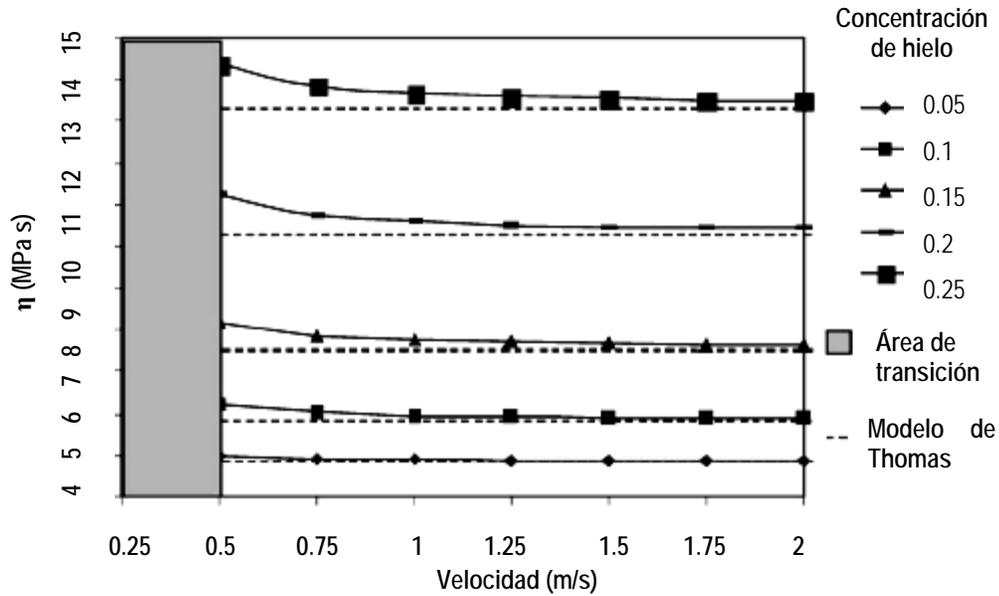


Figura 1.21. Viscosidad de hielo fluido (diámetro interno de tubería=27.2 mm, diámetro de partícula=1 mm, solución agua-etanol al 10 % m/m) [27].

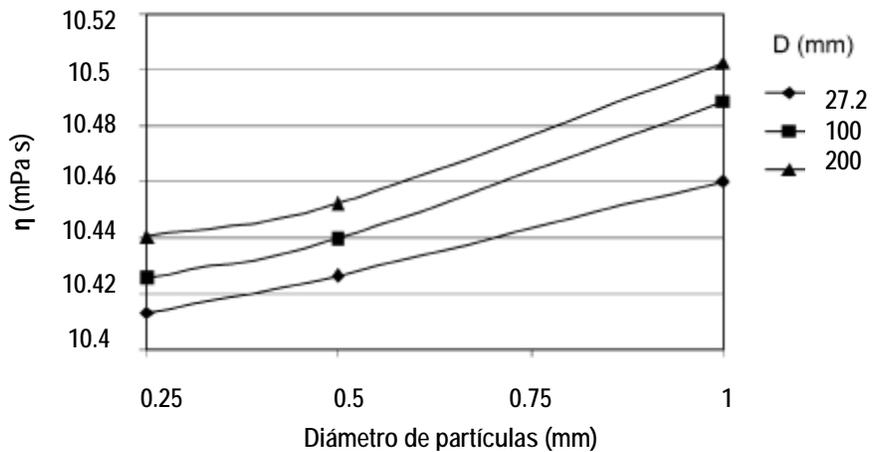


Figura 1.22. Efecto del diámetro de las partículas de hielo sobre la viscosidad del hielo fluido ($c_i=20$ % m/m; $v=2$ m/s) [27].

El efecto del diámetro de las partículas de hielo sobre la viscosidad del hielo fluido con una concentración de hielo de 20 % en peso, se muestra en la figura 1.22. La viscosidad aumenta con el diámetro de las partículas de hielo y disminuye al incrementarse el diámetro interno de la tubería.

1.6.3 Densidad

La densidad del hielo fluido es menor que la densidad de la solución empleada en su generación por la presencia de partículas de hielo.

Vuarnoz et al [26] presentan valores de densidad de hielo fluido generado con una solución acuosa de etanol a una concentración de 7.5% de partículas de hielo que fluctúan entre 967 y 979 kg m⁻³.

Para determinar la densidad del hielo fluido se puede emplear la ecuación (1.3).

$$\rho = \frac{1}{\frac{c_i}{\rho_i} + \frac{1-c_i}{\rho_l}} \quad [8] \quad (1.3)$$

1.6.4 Caídas de presión

La pérdida de presión para el hielo fluido se incrementa conforme se incrementa la fracción de hielo [9,28]. En la figura 1.23 se observan las caídas de presión de hielo fluido cuando se hace pasar a lo largo de un intercambiador de calor de placas. El hielo fluido contiene concentraciones de partículas sólidas de 10, 20 y 30 % en peso, mismas que se reducen hasta cero a lo largo del intercambiador de calor. Al aumentar el flujo volumétrico, la caída de presión es mayor, algo común en diversos fluidos; ahora bien, el aspecto preponderante es que la caída de presión aumenta conforme crece la concentración de partículas de hielo.

Estos mismos resultados han sido reportados para un flujo de hielo fluido dentro de una tubería de transporte [9].

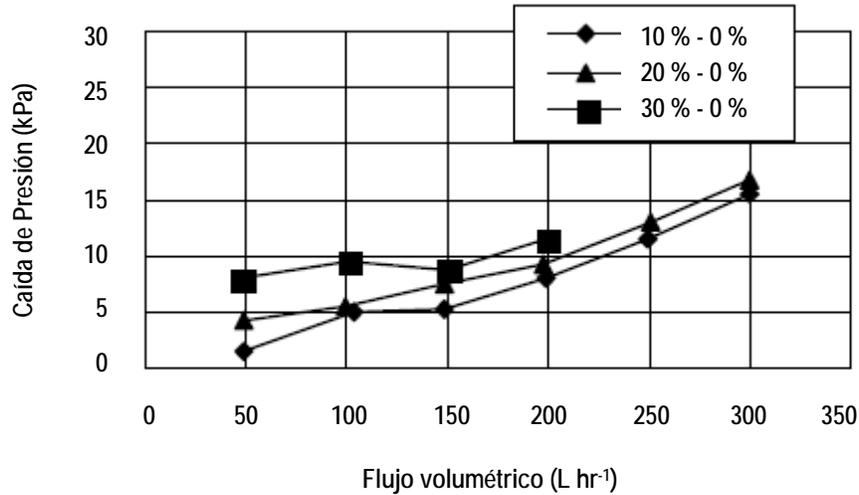


Figura 1.23. Caídas de presión de un flujo de hielo fluido en un intercambiador de calor de placas [28].

1.6.5 Desempeño de bombas

Como se mencionó en la sección 1.1, un atributo del hielo fluido es el hecho de ser transportado con bombas centrífugas, no siendo esto una constante, ya que se pueden utilizar bombas con modificaciones en los impulsores o de desplazamiento positivo, adaptándose a las características del fluido [9].

El desempeño de bombas centrífugas disminuye conforme se aumenta la fracción de hielo. La figura 1.24 muestra una reducción en la eficiencia y aumentos de consumo de energía conforme aumenta la fracción de hielo.

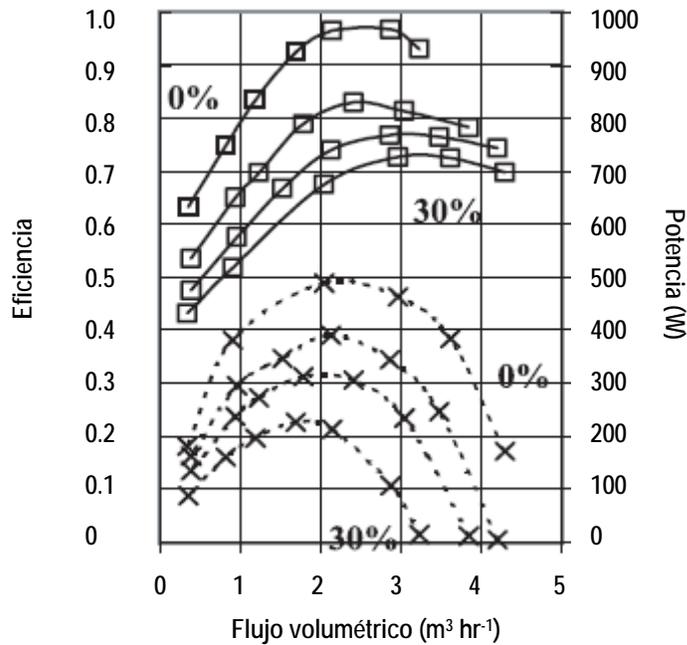


Figura 1.24. Eficiencia (□) y potencia (X) de bombas utilizadas para impulsar hielo fluido con distintas concentraciones de hielo [28].

1.6.6 Coeficientes globales de transferencia de calor

En un flujo de régimen laminar, los coeficientes de transferencia de calor obtenidos con hielo fluido, aumentan conforme a la presencia partículas de hielo [28]. En la figura 1.25, se observa el aumento de los coeficientes globales de transferencia de calor conforme a la concentración de partículas de hielo, en un intercambiador de calor de placas.

Resultados similares fueron obtenidos por Ríos-Rojas [29] y Egolf et al [30], al evaluar los coeficientes transferencia de calor de hielo fluido con concentraciones de hielo que fluctúan entre 10 y 30 % en peso. Mayor información acerca de aspectos relacionados con la transferencia de calor en el hielo fluido, como la determinación números adimensionales, puede consultarse en las referencias [29] y [30].

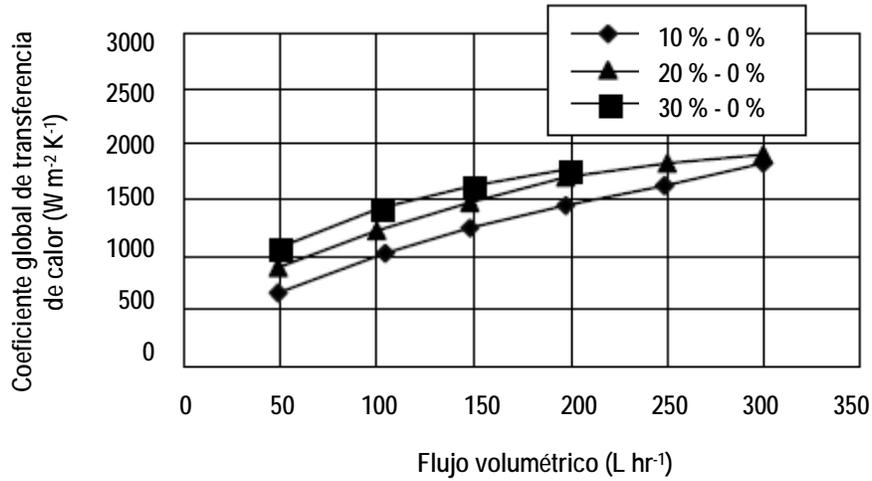


Figura 1.25. Coeficiente global de transferencia de calor en un intercambiador de calor de placas con hielo fluido [28].

1.6.7 Conductividad térmica

La conductividad térmica de los materiales formados por dos o más fases de una misma sustancia ha sido poco estudiada; sin embargo, existen modelos que permiten su predicción con cierta exactitud.

El hielo fluido es uno de estos materiales *multicomponente* que, además, presenta continuos cambios en la proporción de sus componentes, lo que provoca constantes alteraciones en la conductividad térmica. Lo anterior impide que se den, como en muchas otras propiedades del hielo fluido, valores concretos de conductividad térmica, por lo que es mejor proporcionar formas de estudiarla.

La ecuación (1.4) es el modelo matemático de Wasp, uno de los más aceptados por que emplea las conductividades térmicas del líquido y de las partículas suspendidas dentro de éste [30].

La conductividad térmica está en función de la cantidad de hielo que posee el sistema, pues la presencia de partículas sólidas incrementa de manera drástica la conductividad de un líquido.

$$\lambda_{is} = \lambda_l \frac{\lambda_i + 2\lambda_l - 2c_v(\lambda_l - \lambda_i)}{\lambda_i + 2\lambda_l + c_v(\lambda_l - \lambda_i)} \quad (1.4)$$

1.7 CARACTERÍSTICAS TERMODINÁMICAS O ENERGÉTICAS

Para el adecuado diseño de los sistemas de refrigeración con circuito secundario, es necesario conocer las características termodinámicas de los refrigerantes secundarios, las cuales, en el hielo fluido, varían constantemente y es necesario proveer de información que permita su determinación o predicción, además de datos específicos.

1.7.1 Temperatura inicial de congelación y abatimiento de la temperatura inicial de congelación

Una característica muy importante del hielo fluido, es la temperatura de inicio de congelación de las distintas soluciones empleadas, ya que determina las temperaturas de trabajo del fluido y la temperatura de evaporación del refrigerante primario. El grado en que los aditivos reducen la temperatura inicial de congelación es importante para conocer el intervalo de temperaturas en que se genera una determinada fracción de hielo.

Es bien sabido que la temperatura inicial de congelación de una solución depende en gran medida de la concentración y naturaleza del aditivo o aditivos presentes, por lo que es necesario estudiar las temperaturas de congelación de cada solución.

Las temperaturas iniciales de congelación de las diversas soluciones han sido determinadas y son mencionados en diversos manuales y publicaciones que refieren características de las

soluciones comúnmente empleadas como refrigerantes secundarios sin cambio de estado o monofásicos.

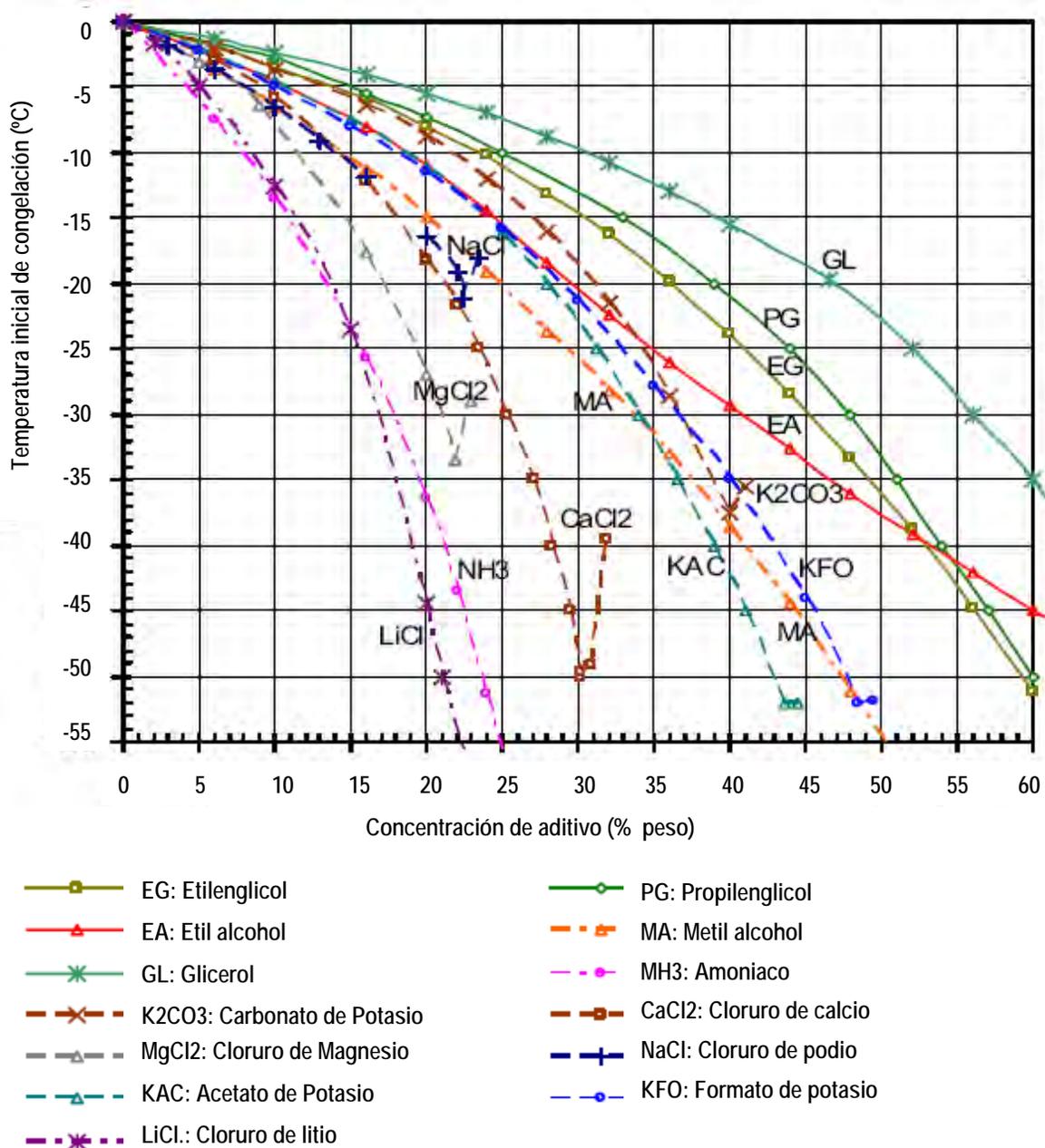


Figura 1.26. Temperaturas iniciales de congelación de diversas soluciones [10].

La figura 1.26 muestra las temperaturas iniciales de congelación de soluciones acuosas de algunos aditivos a diversas concentraciones. Como se puede observar, no solo la concentración determina la temperatura de inicio de congelación, sino también, de la composición química del aditivo. Los puntos donde la temperatura se incrementa es el punto eutéctico de la solución [10].

La tabla 1.3 presenta puntos iniciales de congelación de las soluciones acuosas estudiadas por Fikiin y Fikiin [13] para la congelación de vegetales con hielo fluido por contacto directo. Las temperaturas iniciales de congelación dependen en gran medida de las proporciones de los aditivos (sacarosa y etanol de grado alimenticio).

Tabla 1.3. Temperatura inicial de congelación de una solución acuosa de sacarosa y etanol de grado alimenticio al variar las proporciones de los componentes [13].

Composición (% m/m)			T_f (°C)
Agua	Sacarosa	Etanol	
55	25	20	-28
60	25	15	-25
65	25	10	-22
55	20	25	-26.5
60	20	20	-23.5
65	20	15	-19.5
55	15	30	-23
60	15	25	-20
65	15	20	-16.5
60	25	15	-24.5

Existen diferentes técnicas y modelos para calcular o predecir la temperatura inicial de congelación. La forma más conocida de determinar la temperatura inicial de congelación de una solución acuosa, es la ecuación que se deriva de la condición de equilibrio químico entre el estado líquido y sólido, conocida como ecuación de Clausius-Clayperon, con la que la temperatura de inicial de congelación puede ponerse en función de la concentración molar de agua, si se asume que la solución tiene un comportamiento ideal respecto a la Ley de Raoult, como se muestra en la ecuación (1.5) [31].

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{eq}} - \frac{R \ln x_w}{L_M} \quad (1.5)$$

La ecuación anterior es útil para soluciones que presentan un comportamiento ideal, por lo que, en muchos casos, las temperaturas iniciales de congelación se determinan con técnicas analíticas: por ejemplo, Lottin [32] ha desarrollado un sensor para detectar el punto inicial de congelación a través del subenfriamiento de la solución, para lo cual comprobó su eficacia mediante la comparación de los resultados obtenidos con los reportados por otros autores de soluciones acuosas cuyo comportamiento es bien conocido.

1.7.2 Fracción de hielo

La ventaja del hielo fluido sobre otros líquidos refrigerantes es la gran cantidad de calor que puede absorber debido a la fusión de partículas de hielo, razón por la que la fracción de hielo es una de las características más importantes de este fluido. Por otra parte, su trascendencia aumenta debido a que es el factor limitante en los sistemas de transporte de hielo fluido.

La concentración de hielo en una solución acuosa se incrementa de manera gradual una vez que la temperatura inicial de congelación ha sido superada, de esta manera, la

concentración de hielo está en función de la temperatura, tal y como se aprecia en la figura 1.27. El incremento en la fracción de hielo depende de la temperatura y de la composición química del soluto.

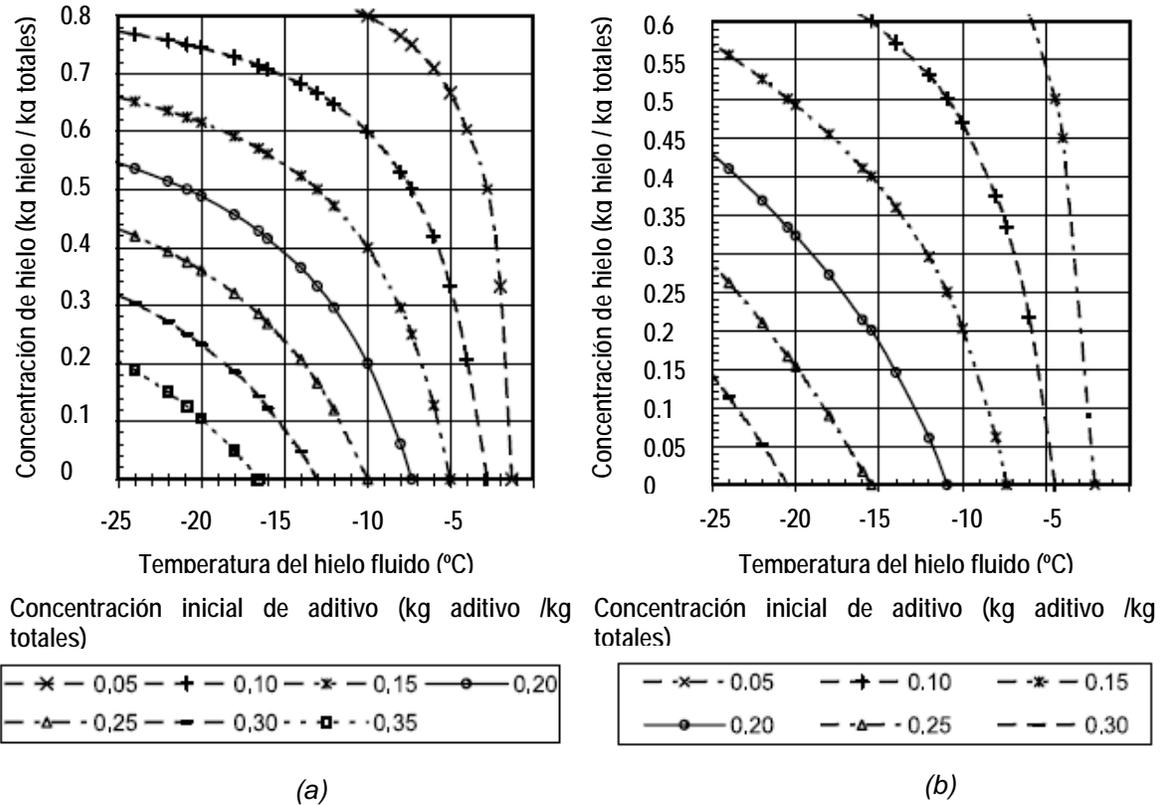


Figura 1.27. Evolución de la fracción de hielo en soluciones acuosas de propilenglicol (a) y etilalcohol (b) [33].

Basados en el conocimiento de las curvas de congelación de los distintos aditivos, Melinder [33] y Lottin [34] proponen el cálculo de la fracción de hielo a través de un balance másico que, después de algunas iteraciones, deja la fracción de hielo en función de la concentración inicial de aditivo y de la concentración de aditivo en la fase líquida resultante de la congelación progresiva como se observa en la ecuación (1.6).

$$x_i = 1 - \frac{x_{a,0}}{x_{a,1}} \quad (1.6)$$

Donde $x_{a,0}$ es la fracción original de aditivo a la que se elaboró la solución y $x_{a,1}$ la fracción de aditivo en la parte líquida del hielo fluido.

El uso y funcionalidad de la ecuación anterior dependen de la exactitud con que se determinen las curvas de congelación de las soluciones generadoras de hielo fluido. En sistemas instalados la cantidad de hielo puede estandarizarse mediante diversos equipos.

1.7.3 Entalpía

El conocimiento de la entalpía es importante para poder determinar la cantidad de energía que puede transportar un refrigerante. Una diferencia de entalpía másica, Δh , de un refrigerante indica la cantidad de energía que absorbe por unidad de masa.

En el hielo fluido, el mayor aporte a la entalpía es el calor latente de fusión del hielo, que es una diferencia de entalpía que ocurre a una temperatura constante derivada de una transición de estado (fusión); sin embargo, también se debe tomar en cuenta el calor sensible proveniente de los cambios de temperatura.

La determinación de la entalpía puede hacerse utilizando definiciones básicas de la termodinámica clásica como se muestra en la ecuación (1.7) [33,34,35].

$$h_{is}(T) = x_i h_i + (1 - x_i) h_l \quad (1.7)$$

Para la determinación de los aportes individuales del líquido y del hielo, se utilizan las ecuaciones (1.8) y (1.9), que son las definiciones de calor sensible para cada una de las fases [33,34,35].

$$h_l(T, x_{a,1}) = \int_0^T C_{p,1} dT \quad (1.8)$$

$$h_i(T) = \int_0^T C_{p,i} dT - L_{M,w} \quad (1.9)$$

Los valores de C_p del líquido y del hielo pueden determinarse mediante técnicas o modelos empíricos. El calor latente de fusión del agua es un valor bien conocido reportado en la literatura relacionada.

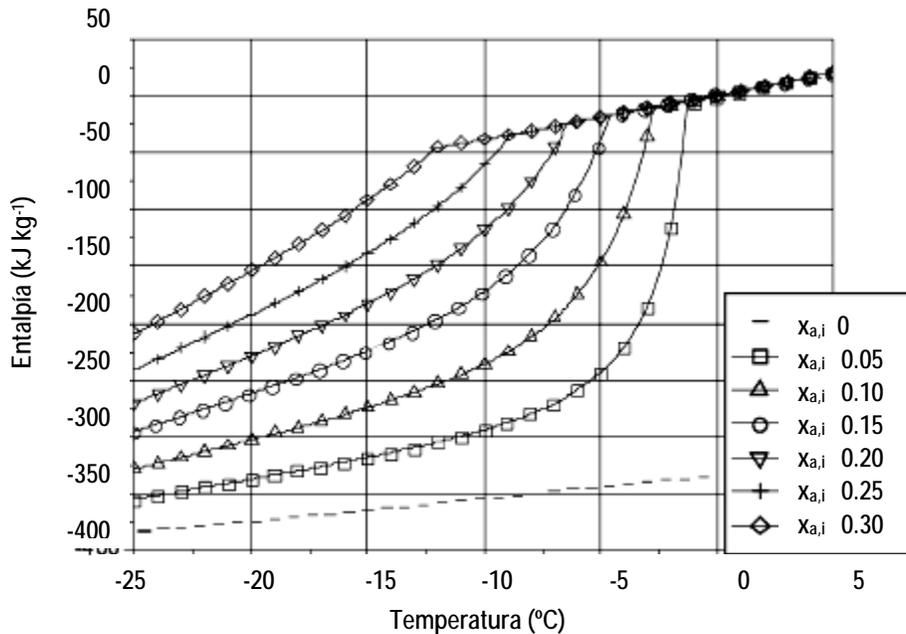


Figura 1.28. Valores de entalpía de soluciones de mono-propilenglicol en concentraciones de 0 a 0.3% m/m [35].

La figura 1.28 es un ejemplo de los resultados obtenidos mediante estos modelos para soluciones de mono-propilenglicol. La entalpía cambia de manera más drástica debajo de la temperatura inicial de congelación como consecuencia de la liberación de calor latente.

Es necesario señalar que estos modelos están limitados, pues desprecian toda interacción entre el hielo y el aditivo; además, no toman en cuenta los cambios del calor latente en función de la temperatura.

La construcción de cartas o diagramas que relacionen las distintas características termofísicas, sobre todo la concentración de hielo, la entalpía y la temperatura, es importante para poder diseñar sistemas de refrigeración indirecta eficientes.

1.7.4 Capacidad calorífica aparente

En los fluidos refrigerantes bifásicos como el hielo fluido, se deben de considerar dos capacidades caloríficas: la capacidad calorífica específica y la capacidad calorífica aparente. La primera es casi independiente de la temperatura mientras no exista un cambio de fase. Se considera constante y se puede utilizar para determinar los cambios de entalpía cuando no hay transiciones de fase. La capacidad calorífica aparente es la capacidad de absorción de calor del fluido mientras hay influencia del calor latente; esto es, para el caso de hielo fluido, mientras se genera (o se funde) una fracción de hielo.

Para la determinación de la capacidad calorífica aparente se han propuesto modelos basados, al igual que la entalpía, en la definición termodinámica de la capacidad calorífica, en la cual se incluye la influencia del calor latente de fusión del hielo.

La ecuación (1.10) es propuesta por Meewisse [36] para determinar la capacidad calorífica aparente durante la congelación de una solución acuosa. Esta ecuación es un ejemplo de una serie de modelos que, aunque tienen el mismo fundamento, toman en cuenta diversas consideraciones.

$$C_{p,app} = \frac{dx_i}{dT} (h_i + L_{M,w} + h_l) + x_i C_{p,i} + (1 - x_i) C_{p,l} \quad (1.10)$$

Un ejemplo del comportamiento de la capacidad calorífica aparente a través del proceso de congelación, se puede observar en la figura 1.29, donde, a consecuencia de la súbita liberación del calor latente, existe una discontinuidad en los valores que, posteriormente descienden de manera paulatina conforme el calor latente es liberado.

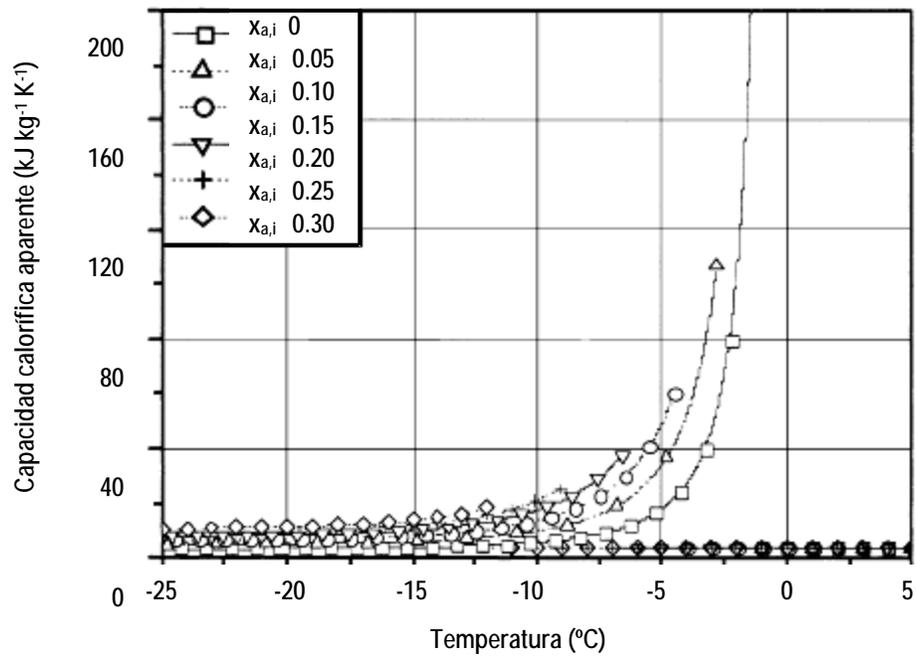


Figura 1.29. Capacidad calorífica aparente de soluciones acuosas de mono-propilenglicol [35].

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS DE LA TRANSICIÓN LÍQUIDO – SÓLIDO DE SOLUCIONES ACUOSAS

La elaboración de hielo fluido implica la solidificación de parte del agua que compone las soluciones empleadas, a través del enfriamiento y la consecuente formación de cristales de hielo. Durante su aplicación, estos cristales previamente formados, pasan nuevamente al estado líquido (proceso denominado fusión) al absorber calor del sistema con el cual se encuentren en contacto, disminuyendo así disminuyendo la temperatura de este último.

Como se mencionó anteriormente, la solidificación de un material se lleva a cabo mediante la formación de estructuras cristalinas ordenadas que se forman a partir de la aglomeración de las moléculas de líquido, por lo que se denomina a este proceso *crystalización*, dentro del cual se da la liberación del calor latente y constituye, por lo tanto el proceso de interés en este estudio, sustituyendo el uso del término congelación, que es mas extenso.

Para comprender mejor la transición de estado líquido-sólido, en las secciones siguientes se facilita una descripción termodinámica de esta transición en una solución acuosa.

En primer lugar, se debe mencionar que la materia suele encontrarse en tres estados elementales que son el estado sólido, el líquido y el gaseoso, existiendo otros dos menos comunes que son el estado gomoso y el estado vítreo. El cambio de uno de estos estados a otro, se conoce también como *transición de fase* y conlleva alteraciones en la forma en que interactúan y se ordenan las moléculas, promoviendo, por lo tanto, cambio en diversas propiedades físicas de los materiales. Estas transiciones de fase se clasifican en transiciones

de primer, segundo y transiciones de orden superior, de acuerdo a la manera en que las funciones de estado cambian a la temperatura de transición, estando la cristalización y la fusión dentro del primer grupo [37].

2.1 PROCESO DE CONGELACIÓN

La cristalización de un sistema acuoso está implícita en el proceso denominado *congelación*, mismo que consiste en varios pasos, además del ya mencionado, imprescindibles para la formación de las estructuras cristalinas, como el subenfriamiento y la nucleación.

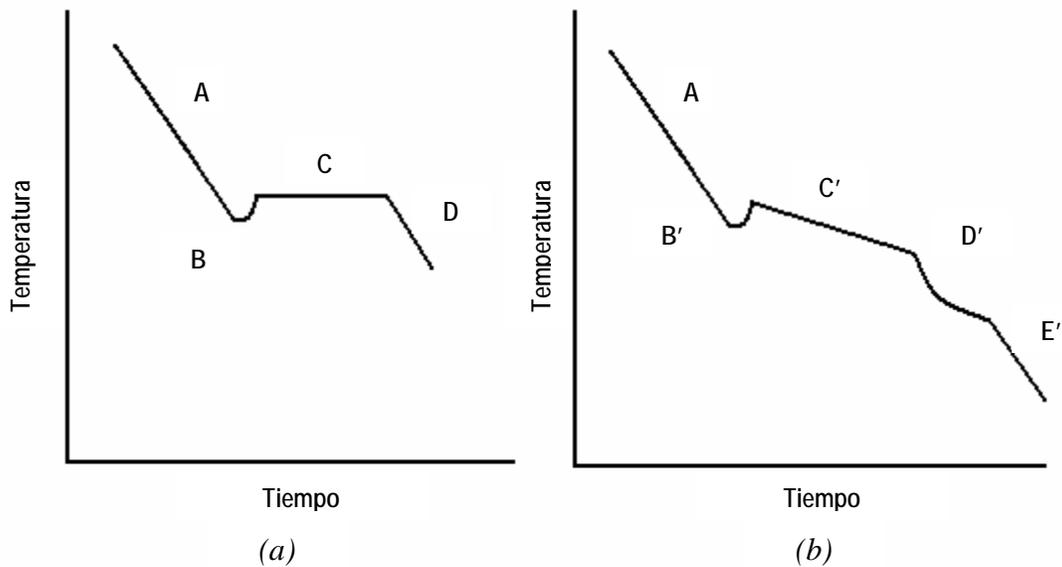


Figura 2.1. Cinética de congelación de agua pura (a) y de una solución acuosa (b) [38].

Las figuras 2.1a y 2.1b, representan, desde el análisis de la temperatura y el tiempo, la cinética de congelación del agua y de una solución acuosa respectivamente. La congelación del agua, consiste de cuatro etapas básicas: el enfriamiento de la solución (A), en donde se retira calor sensible de la solución disminuyendo su temperatura; la formación de núcleos generadores de cristales o nucleación (B); la formación de cristales de hielo (C) y la

consecuente liberación de calor latente que mantiene la temperatura constante; y, posteriormente, una vez que se ha solidificado toda el agua, se continúa retirando calor sensible del sólido resultante con la consecuente disminución de la temperatura (D).

El proceso de congelación de una solución acuosa varía en ciertos aspectos respecto a la del agua. El enfriamiento de la solución hasta por debajo del punto inicial de congelación (A), sigue una tendencia parecida a la del agua; la formación de núcleos, que es heterogénea (B), precede la formación de cristales de hielo (C'), en donde se libera calor latente del agua que cambia de estado y calor sensible debido a la reducción del punto inicial de congelación generada por el aumento progresivo de la concentración del soluto en la parte de la solución que se mantiene sin cristalizar. Una vez que se ha cristalizado la máxima cantidad de agua disponible, se continúa la eliminación de calor latente hasta que se alcanza un punto donde la solución saturada, que se generó con la concentración progresiva de la solución, sufre una transición vítrea (D') [38]. Después de esta transición todo el sistema se encuentra en un estado sólido que puede o no continuar enfriándose (E), dependiendo del proceso.

2.2 CRECIMIENTO Y FORMACIÓN DE CRISTALES

Durante la etapa de transición de fase, se distinguen tres procesos: el subenfriamiento de la solución, que es la reducción de la temperatura de la solución más allá del valor de inicio de congelación y que es necesaria para crear un estado en desequilibrio termodinámico (estado metaestable) que pueda llevar a la formación de cristales.

El segundo proceso es la nucleación, que es la formación de pequeñas acumulaciones estables de moléculas de agua y que, técnicamente, puede ser definida como la generación, dentro de un sistema metaestable, de pequeñas partículas de una fase estable y extraña, capaz de crecer de manera espontánea [38]. La nucleación puede ser homogénea, cuando la nueva fase es formada a partir de líquido puro, a través de las fluctuaciones estáticas de las moléculas; o bien, puede presentarse una nucleación heterogénea cuando sustancias

extrañas como impurezas, partículas o incluso las superficies de los contenedores, proveen de ayuda inicial para formar un núcleo.

Finalmente, se encuentra el crecimiento de cristales de hielo que, a su vez, consta de tres pasos: transferencia de moléculas de agua por difusión desde el seno de la solución hasta el núcleo; incorporación de moléculas a la superficie y, por último, existe una liberación de calor latente generado por el cambio de fase [39].

2.3 ABATIMIENTO DE LA TEMPERATURA INICIAL DE CONGELACIÓN

Una diferencia de potencial químico, definido por la ecuación (2.1), es la fuerza impulsora para la formación de los cristales de hielo.

$$\mu = \bar{G} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right) [40] \quad (2.1)$$

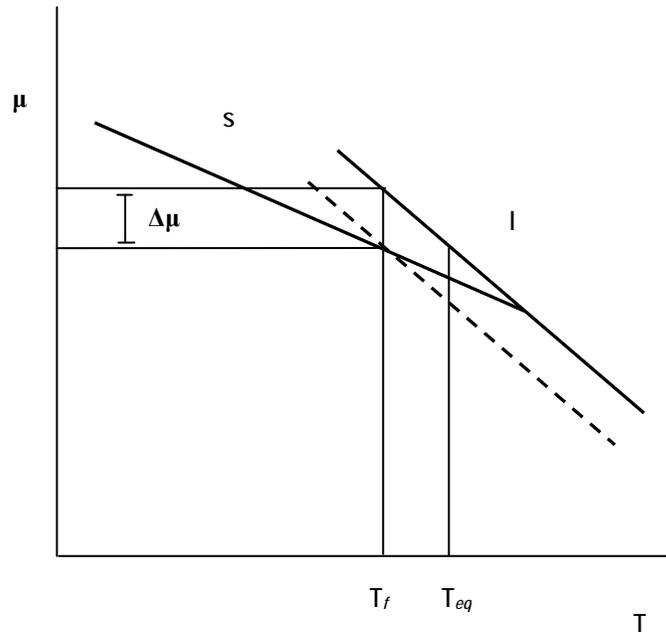


Figura 2.2. Potencial químico de un líquido puro y en solución [31].

Cuando un líquido se enfría hasta una temperatura inferior a la de equilibrio entre el estado sólido y líquido, T_{eq} , su potencial químico aumenta y se genera un estado de desequilibrio termodinámico, razón por la que el sistema tiende a formar un estado estable, que es el sólido cristalino, el cual posee un valor menor de potencial químico que el del líquido inestable, como se observa en la figura 2.2.

La causa de la disminución de la temperatura inicial de congelación de agua, es evidente si se observa la misma figura, donde las letras s y l denotan las fases sólido y líquido respectivamente. Cuando al agua se le agrega una sustancia que se diluye en esta, su potencial químico se reduce a los valores representados por la línea punteada; así cuando la solución es enfriada para formar el estado sólido, se debe alcanzar, al menos, la temperatura T_f .

Mediante las relaciones de Maxwell, se puede demostrar que el potencial químico de un líquido con la presencia de alguna sustancia extraña disuelta, está en función de la presión de vapor, como lo indica la ecuación (2.2).

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln \frac{P_v}{P_{v,0}} \quad (2.2)$$

En la ecuación anterior, el potencial químico de la solución está en función del potencial químico del líquido puro y este se ve disminuido en una cantidad $RT \ln p_v/p_{v,0}$, puesto que el logaritmo natural de un número menor a uno es negativo.

Por otra parte, el potencial químico de una solución puede ponerse en función de la concentración si se considera que la presión de vapor de la solución es igual a la presión de vapor del disolvente por la fracción molar de este presente en la solución [41], estatuto conocido como Ley de Raoult, mismo que se puede observar en la ecuación (2.3).

$$P_v = x_w P_{v,0} \quad (2.3)$$

CAPÍTULO 3

A N Á L I S I S T É R M I C O

El término *análisis térmico* es usado para describir una serie de procesos analíticos que estudian el comportamiento fisicoquímico de una muestra a partir de la temperatura [42]. Están basados, específicamente, en el estudio de la cantidad de calor que entra o sale de una muestra de un material determinado.

Existen varias técnicas que detectan cambios en el contenido de calor de las sustancias, de las cuales la más simple y antigua, es la termometría, en donde el parámetro más importante es la temperatura y en ocasiones el tiempo.

El análisis térmico diferencial es una técnica que mide los cambios de las diferencias de temperatura de un material con respecto a otro denominado material referencia.

La calorimetría mide los cambios en el contenido de calor o energía en una sustancia respecto a otra.

La dilatometría determina el volumen o la longitud de una sustancia en función de los cambios de temperatura. Cuando la medición de estos dos parámetros se hace bajo la aplicación de una fuerza o tensión, se está llevando a cabo una técnica denominada análisis termomecánico.

Por último, la termogravimetría permite el conocimiento del cambio de masa en la muestra conforme debido a una pérdida de agua derivada de un incremento en la temperatura. Gráficos masa-temperatura o tiempo representan los resultados esenciales de esta técnica [43].

3.1 CALORIMETRÍA

La calorimetría representa un esfuerzo por medir el calor en cualquiera de sus manifestaciones, algo que es bastante complicado debido a que el calor no se puede contener. No obstante, existen tres formas de medir el calor: utilizando el cambio de temperatura de un sistema, seguir el cambio de calor asociado con una transición de fase y, la conversión de energía química, eléctrica o mecánica en su equivalente en calor y medirlo por comparación.

A partir de estas tres maneras de medir el calor, se pueden distinguir los diversos tipos de instrumentos utilizados en la medición de este, los cuales son comúnmente llamados calorímetros. En general son:

- a. Calorímetros isotérmicos y calorímetros isoperibol. El calorímetro isotérmico hace las mediciones de calor a una temperatura constante entre el equipo y el ambiente; en tanto que en el calorímetro isoperibol mide, los cambios de temperatura respecto al tiempo que son gobernados por la resistencia entre el calorímetro y el ambiente. De estos calorímetros se distinguen tres subtipos:
 1. Calorímetros que hacen uso del cambio de fase para la medición del calor, cuyo principio de medición es medir el cambio de volumen del hielo al fundirse.
 2. Calorímetros que aceptan calor de un líquido exterior, en los que se lleva a cabo la combustión de una muestra, cuyo calor resultante es disipado en una cantidad de agua y poder así medirlo
 3. Calorímetro aneroide, que tiene un funcionamiento similar al calorímetro de líquido exterior, pero el entorno es mantenido a temperatura constante utilizando bloques sólidos que eliminan las pérdidas debidas a la evaporación y a la agitación.

- b. Calorímetro adiabático. En este tipo de calorímetro, se intenta disminuir el flujo de calor entre el ambiente y el calorímetro incrementando la temperatura del ambiente conforme esta aumenta internamente. Si la condición adiabática se cumple, la entrada de calor dividida entre el cambio de la temperatura es igual al valor de la capacidad calorífica.

- a. Calorímetro de compensación. Este calorímetro está construido de manera tal que es posible compensar el efecto del calor con una fuente externa calibrada de energía. Operan en condiciones isotérmicas entre el calorímetro y el ambiente.

- b. Calorímetros gemelos y de barrido. Un intento por minimizar las pérdidas de calor es la construcción de calorímetros gemelos, en donde uno contiene un material de referencia de características térmicas conocidas, mientras el otro, contiene la muestra a estudiar. Así mismo, la invención de calorímetros que trabajan con una velocidad constante de calentamiento ha ayudado a minimizar las pérdidas de calor. Al combinar estas dos técnicas se obtiene la calorimetría diferencial de barrido ó DSC, por sus siglas en inglés.

3.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE DE BARRIDO (DSC)

El principio básico de la calorimetría diferencial de barrido, es comparar la diferencia del flujo de calor existente entre un material de referencia y la muestra del material que se desea estudiar, al aplicar una velocidad lineal de calentamiento o de enfriamiento.

La figura 3.1 es un corte transversal que describe gráficamente las partes principales de la celda de un DSC, que es una cámara aislada en donde se lleva a cabo el calentamiento. Un bloque de plata (1) contiene un disco de constantan (2), que actúa como elemento de calentamiento. Este bloque, posee una tapa de plata para complementar el recinto (3) y se calienta para controlar la temperatura de la celda. Las charolas de la muestra y de la referencia (4), se colocan sobre los soportes situados justo encima de los discos de

calentamiento (5), que por lo regular son de cromo. Las temperaturas de los discos de calentamiento y del bloque de plata son registradas mediante termopares (6).

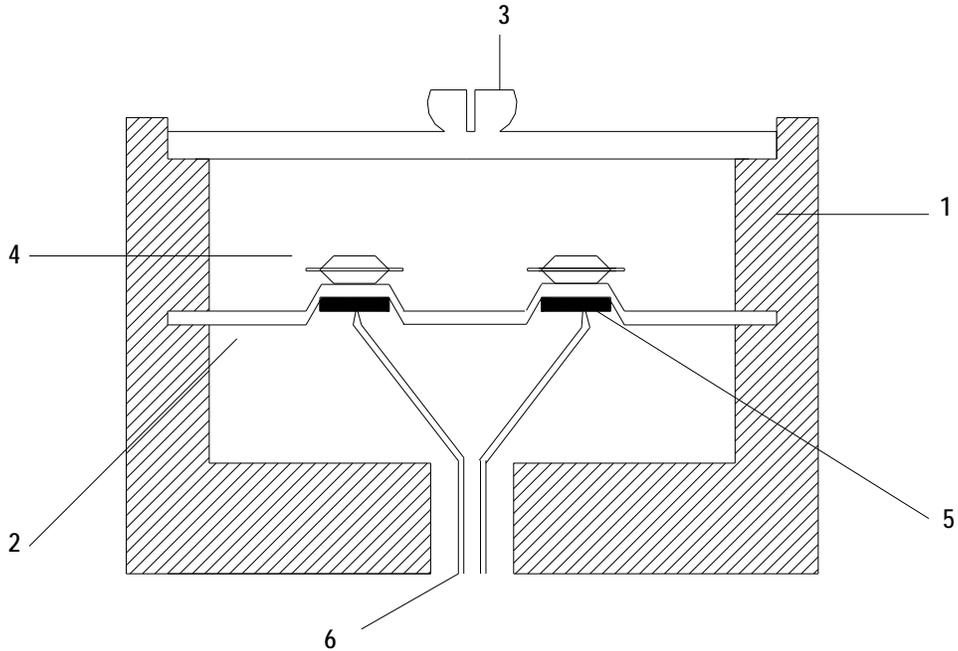


Figura 3.1. Vista transversal de la celda de DSC. Bloque de plata (1), Disco de constantan (2), Tapa de plata (3), Charolas (4), Discos de cromo (5), Termopares (6), [42].

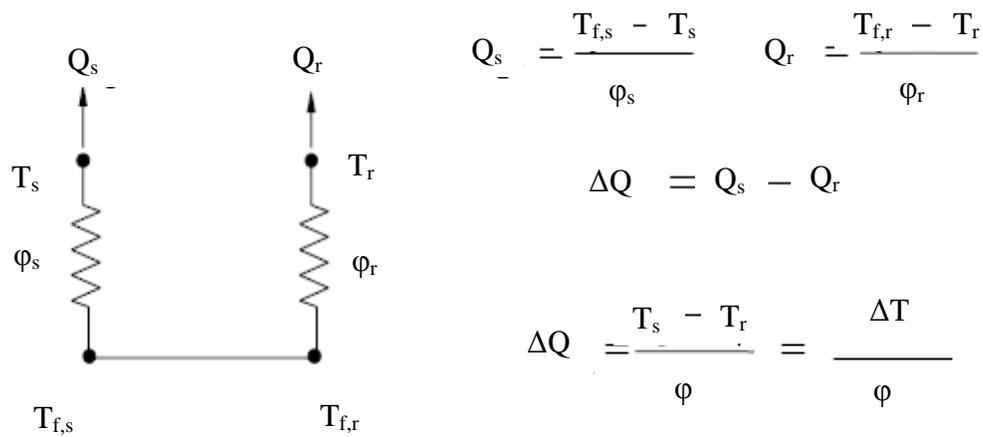


Figura 3.2. Modelo teórico del cálculo de las diferencias en el flujo de calor[44].

En la figura 3.2, se observa el modelo de cálculo teórico para determinar la diferencia entre el flujo de calor que entra a la muestra y la que entra al material de referencia. Este modelo asume que las resistencias de la muestra y del material de referencia son iguales, la temperatura del horno o celda es igual que las de los sensores y no considera cualquier otro flujo de calor existente.

3.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO CON MODULACIÓN DE LA TEMPERATURA (MDSC)

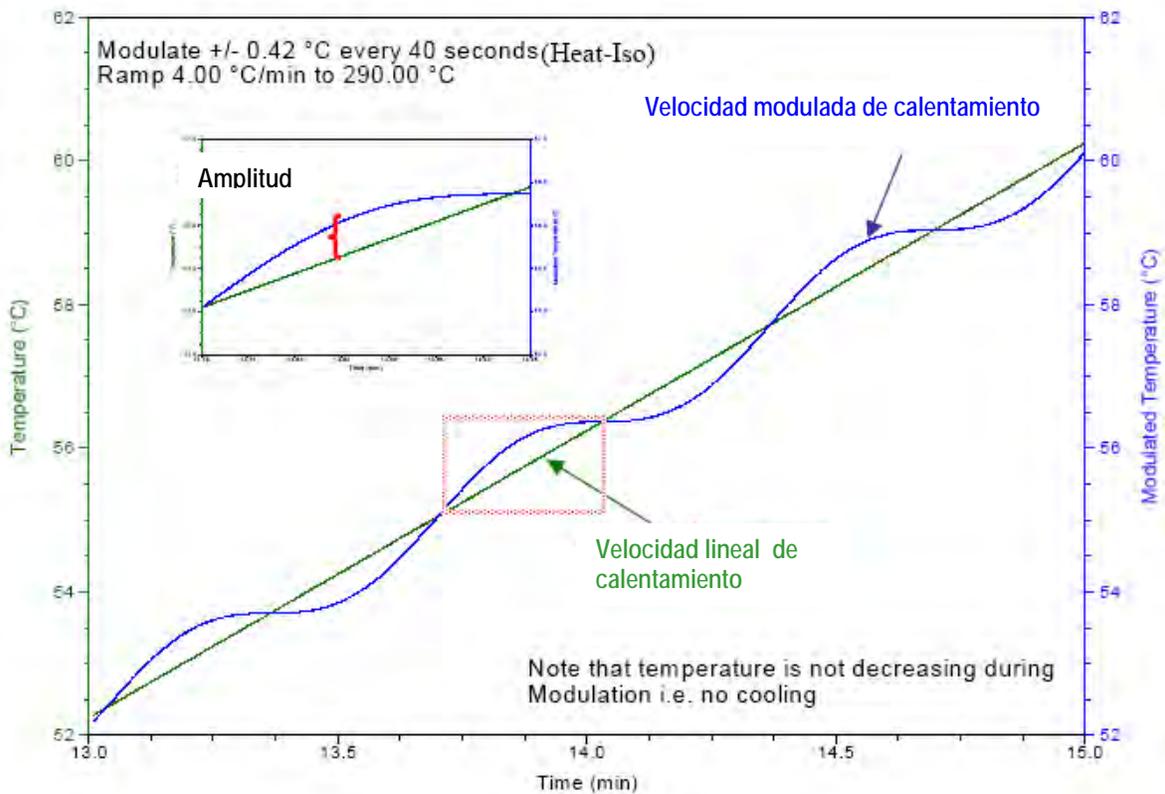


Figura 3.3. Velocidades de calentamiento simultáneas utiliza que se aplican con el usos de MDSC [44].

El DSC convencional lleva a cabo mediciones de la diferencia de flujo de calor entre la muestra y la referencia en función al tiempo al aplicar un perfil de temperatura lineal, ya

sea calentando o enfriando. La calorimetría diferencial de barrido con modulación de la temperatura (MDSC) no utiliza únicamente este perfil de temperatura, sino que añade, simultáneamente, otro que es sinusoidal o modulado como se muestra en la figura 3.3.

3.3.1 Flujo de calor total

El flujo de calor total es la suma de todos los eventos térmicos que ocurren en la muestra al enfriarse o calentarse y está gobernado por la ecuación (3.1).

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, f) \quad (3.1)$$

El MDSC puede estimar el flujo de calor total y evaluar cada uno de sus componentes por las dos velocidades simultáneas de calentamiento. La velocidad de calentamiento lineal provee la información acerca del flujo total de calor, mientras que la velocidad de calentamiento sinusoidal, proporciona la información correspondiente a la capacidad calorífica respecto al cambio de temperatura [42].

3.3.2 Flujo de calor reversible

Al aplicarse dos velocidades de calentamiento de manera simultánea se obtienen dos componentes del flujo de calor. El primero, como se mencionó anteriormente, es dependiente de la velocidad de calentamiento y tiene una estrecha dependencia con el C_p . Es denominado flujo de calor reversible y cuantitativamente se obtiene del producto del valor negativo de C_p y la velocidad de calentamiento.

3.3.3 Flujo de calor no reversible

El segundo componente del flujo de calor total que se puede obtener del MDSC, es el flujo de calor reversible, asociado con los eventos cinéticos y que incluye un parámetro de orden.

Cuantitativamente, es igual a la resta aritmética del flujo de calor reversible al flujo de calor total.

3.3.4 Capacidad calorífica específica

La capacidad calorífica específica es la cantidad básica derivada de las mediciones calorimétricas. En MDSC, el C_p está definido cualitativamente como la relación de la amplitud del flujo de calor y la amplitud de la velocidad de calentamiento (ecuación 3.2).

$$\left(\frac{AMFC}{AMVC}\right)K = C_p \quad (3.2)$$

En donde K , es una constante de medición del equipo, que se determina mediante una calibración y está definida como la relación entre el C_p medido por el equipo y el conocido. El equipo MDSC, utiliza el método de la transformada discreta de Fourier para determinar el C_p de la muestra midiendo continuamente la modulación del seno de la onda en las señales de temperatura y flujo de calor, obteniéndose la ecuación (3.3).

$$C_p = K\left(\frac{Q_{amp}}{T_{amp}}\right)\left(\frac{P}{2\pi}\right) \quad (3.3)$$

3.3.5 Velocidad de calentamiento

La selección de la velocidad de calentamiento es importante, pues al seleccionar velocidades elevadas, se reducen los tiempos de trabajo, pero se sacrifica la resolución en los gráficos. Si la velocidad es baja, se pierde sensibilidad y se aumenta el tiempo de experimentación.

3.3.6 Periodo de la modulación

El periodo de la modulación es el tiempo, en segundos, necesario para completar un ciclo de modulación. El equipo permite una variación de 10 a 200 segundos. El periodo de modulación debe de ser lo suficientemente largo para que permita que el calor fluya del sensor a la muestra.

3.3.7 Amplitud de modulación

La amplitud de la modulación (\pm °C) es el cambio sinusoidal de la temperatura que se superpondrá a la velocidad de calentamiento lineal (ver figura 3.3). La amplitud puede ser seleccionada a partir del periodo y la velocidad de calentamiento lineal de manera que permita una buena sensibilidad. De manera específica, se recurre a la experiencia reportada en la literatura especializada (ver anexo A).

3.4 CALIBRACIÓN DEL EQUIPO

El MDSC, al igual que el DSC convencional, necesita de una calibración previa. La calibración se lleva a cabo para cuatro factores importantes: línea base, constante de celda, temperatura y capacidad calorífica.

3.4.1 Línea base

La substracción de la línea base, como se ilustra en la figura 3.4, asegura un balance entre los flujos de calor provenientes de la muestra y la referencia. La calibración de la línea base debe de hacerse en ausencia de muestra, colocando las charolas vacías, calentando y enfriando en el intervalo de temperaturas a trabajar.

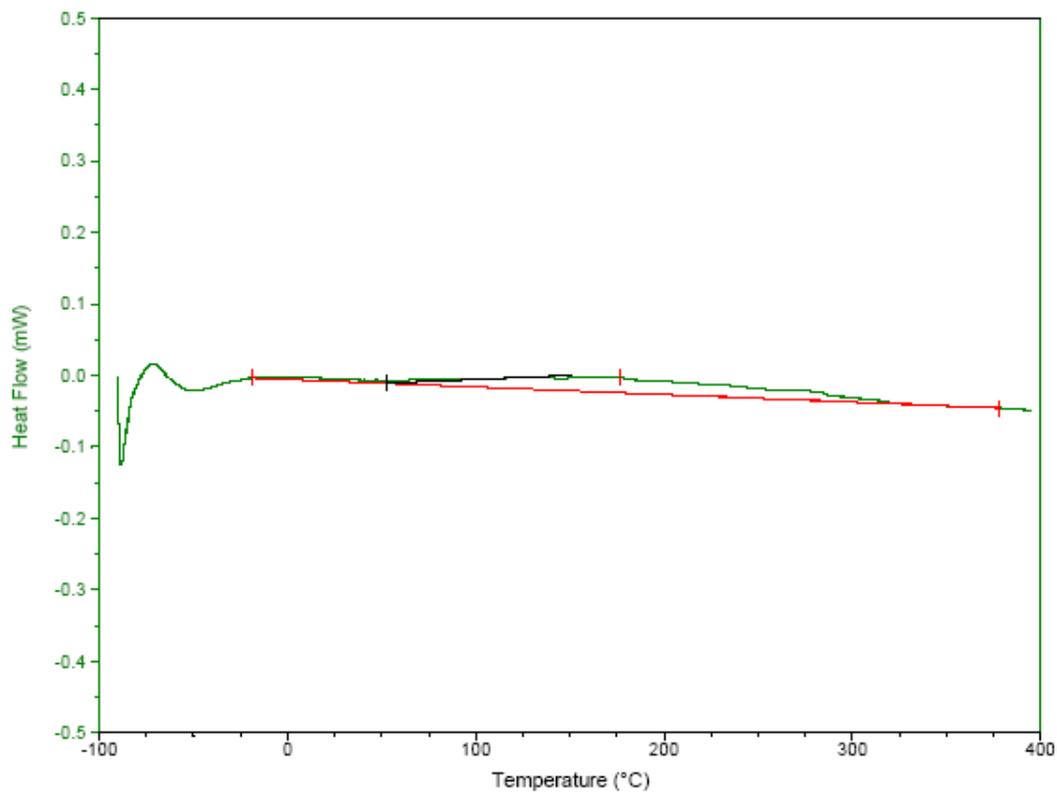


Figura 3.4. Línea base para un intervalo de temperaturas de -100 a 400°C.

3.4.2 Constante de celda

La constante de celda es la relación del valor bibliográfico y el valor medido por el equipo del calor de fusión de un material estándar.

3.4.3 Temperatura

Se calienta o se enfría un material de punto de fusión conocido y se compara con el valor experimental. Se utilizan materiales estándar igual que en la calibración de constante de celda. La calibración debe llevarse a cabo a las mismas condiciones experimentales.

3.4.4 Capacidad calorífica

Esta calibración se lleva a cabo usando una muestra estándar de zafiro. Se relaciona el valor teórico de C_p reportado en tablas con el valor de C_p reportado por el equipo a cada temperatura [42,43,44].

PARTE SEGUNDA:

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL

4.1 PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL

De manera general, el análisis de las soluciones se llevó a cabo mediante el calentamiento y enfriamiento de pequeñas muestras de los sistemas a estudiar, contenidas en charolas de aluminio, que fueron colocadas dentro de la celda de calentamiento del equipo MDSC. La figura 4.1 muestra la metodología empleada.

El MDSC fue programado para realizar ciertas acciones, conocidas como segmentos, que, en conjunto, forman lo que se denomina método, que indica la variación de las condiciones de temperatura y tiempo que sufrirá la muestra.

El objetivo particular 1 se dividió en dos actividades principales: el enfriamiento y el calentamiento de una pequeña cantidad de agua tridestilada dentro MDSC. Los segmentos que forman el método utilizado durante el enfriamiento son los siguientes:

- Equilibrar: 30 °C.
- Isoterma: 3 min.
- Modulación: +/- 0.796 °C cada 60 s.
- Rampa: hasta -60 °C a 5 °C / min.

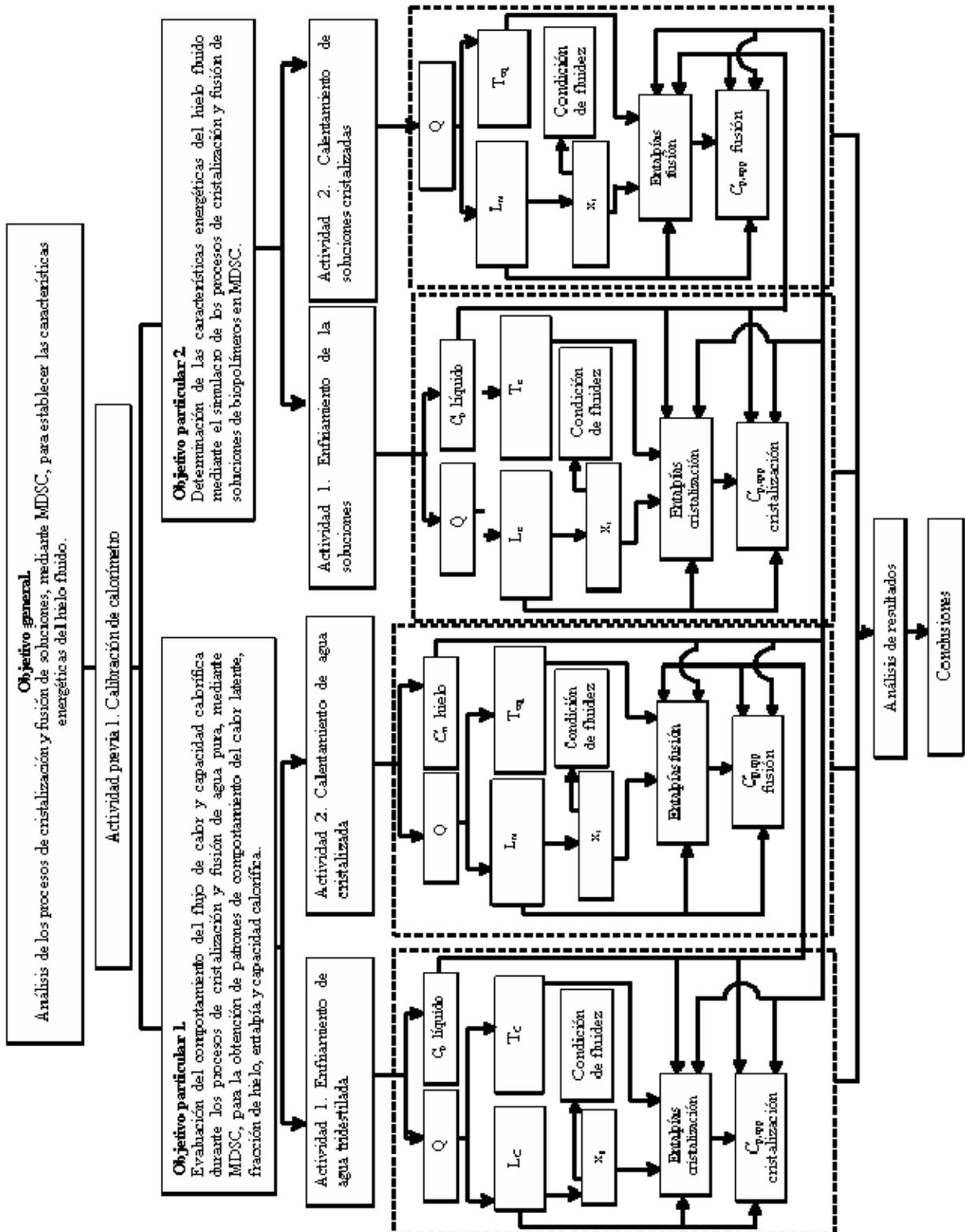


Figura 4.1. Metodología empleada durante la etapa experimental.

Una vez congelada el agua, se llevó a cabo el subsiguiente calentamiento de la muestra provocando la fusión. Para el calentamiento el método seleccionado fue:

- Equilibrar: $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Isoterma: 3 min.
- Modulación: $+ / - 0.796\text{ }^{\circ}\text{C}$ cada 60 s.
- Rampa: hasta $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $5\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$.

Para la segunda parte del estudio, se llevó a cabo un calentamiento y enfriamiento de muestras de soluciones de xantana y CMC bajo condiciones idénticas a las que el agua tridestilada fue analizada. Con este fin, se elaboraron soluciones de CMC y goma xantana a concentraciones de 0.1, 0.2 y 0.4 g/100 g de agua.

Puesto que la única variación existente es la concentración de biopolímero y naturaleza dentro de la dispersión, esta variable es propuesta como la única que se puede controlar y, por lo tanto, como independiente.

El flujo de calor y la capacidad calorífica reversible son las dependientes que son afectadas de manera directa por la variación en la concentración de biopolímero; además de que son arrojadas de manera inmediata por el software de análisis del instrumento de medición.

Como variables de respuesta se encuentran la fracción de hielo, el calor latente de transición, la entalpía y la capacidad calorífica específica, que indican los diversos cambios energéticos en el sistema sólido-líquido.

Fue primordial el hecho de establecer de una condición en que la muestra estudiada, presentase características similares a las del hielo fluido a lo largo de la cristalización y fusión. Como fue revisado en el Capítulo 1, la fracción de hielo es el factor más importante en cuanto a la variación de las características físicas y energéticas, por lo que se seleccionó esta como el parámetro que permitirá asumir la existencia de un sistema hielo-líquido. Para su determinación, se empleó el calor latente de la transición, considerando que éste,

proviene exclusivamente del agua que cambia de fase. El intervalo de fracción máscas de hielo de interés fluctuó entre 0.05 y 0.4 (ver sección 1.1).

4.2 INSTRUMENTO DE MEDICIÓN

El instrumento de medición empleado fue un calorímetro diferencial de barrido con modulación de la temperatura, TA Instruments serie 2920, con un disco de constantan como elemento de transferencia de calor. Se utilizó nitrógeno como gas de purga a un flujo constante 80 mL min^{-1} . para evitar la condensación de agua dentro de la celda.

4.2.1 Calibración

La calibración del equipo se realizó en cuatro aspectos fundamentales: línea base, temperatura, constante de celda y de la capacidad calorífica, realizándose para el proceso de enfriamiento y calentamiento bajo las condiciones propuestas para llevar a cabo las pruebas con muestras.

La calibración de la línea base es importante para la evaluación del área bajo la curva del flujo de calor. Se realizó calentando y enfriando la celda con una charola de referencia.

Durante el proceso de enfriamiento, la calibración de la constante de celda y de la temperatura, se llevó a cabo con mercurio ($T_{eq} = -38.33 \text{ °C}$ y $L_M = 11.44 \text{ J g}^{-1}$); la calibración de C_p se efectuó con zafiro, elemento cuyos valores de capacidad calorífica específica son conocidos a diferentes temperaturas. Los segmentos que forman el método o condiciones de barrido durante el enfriamiento, son los siguientes:

- Equilibrar: 30 °C .
- Isoterma: 3 min .
- Modulación: $\pm 0.796 \text{ °C}$ cada 60 s .

- Rampa: hasta -60°C a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Durante el calentamiento se empleo indio ($T_{\text{eq}}= 156.6^{\circ}\text{C}$ y $L_M= 28.5 \text{ J g}^{-1}$) como elemento de referencia de calibración de temperatura y constante de celda; mientras que el C_p fue calibrado con zafiro. El método seleccionado fue:

- Equilibrar: -60°C .
- Isoterma: 3 min.
- Modulación: $\pm 0.796^{\circ}\text{C}$ cada 60s.
- Rampa: hasta 30°C a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Los límites de temperatura, establecidos en los segmentos *rampa*, se determinaron tomando en cuenta los intervalos de temperatura en los que puede existir el hielo fluido y en los que pueden acontecer distintas transiciones distintas a la cristalización y fusión.

4.3 PREPARACIÓN DE DISPERSIONES

Para la preparación de dispersiones se empleó carboximetilcelulosa de sodio comercialmente denominada SUNROSE F1000LC, utilizada en la industria de alimentos, farmacéutica y de cosméticos. El biopolímero goma xantana empleado es conocido con el nombre comercial GOMA DE XANTAN MALLA 80. El agua fue comercial de la marca Bonafont®. Las especificaciones de la materia prima se reportan en los anexos B, C y D.

Las soluciones de CMC y de goma xantana se elaboraron mediante la dispersión de los biopolímeros en vasos de vidrio a temperatura ambiente. Fueron almacenadas en frascos de color ámbar durante 20 horas y a 4°C para su posterior utilización. La cantidad de biopolímero necesitado fue medida en una balanza digital. El equipo para dispersar empleado fue un agitador doméstico de aspas de la marca Taurus que trabaja a un promedio de 11, 200 revoluciones por minuto, medición realizada con un tacómetro de haz de luz modelo Compact, de la marca Instruments Limited.

Tabla 4.1. **Peso de las muestras de las soluciones de gomas empleadas en la experimentación.**

	Concentración (g / 100 g de agua)	Peso (mg)
CMC	0.1	16.1
	0.2	13.5
	0.4	15.5
Goma xantana	0.1	12.9
	0.2	16.6
	0.4	15.3

Las muestras se colocaron en charolas de aluminio cerradas herméticamente, en donde se sometieron a la reducción y el subsiguiente incremento de temperatura una sola vez, desechando cada muestra. No existió necesidad de repeticiones, por la calibración previa. Los pesos de las muestras, sin considerar el peso de las charolas, se condensan en la tabla 4.1.

4.1 DETERMINACIÓN DE LAS TEMPERATURAS DE INICIO DE TRANSICIÓN

Las temperaturas consideradas como las de inicio de cada transición, son las temperaturas a las que inicia la formación del *pico* característico de las transiciones de fase de primer orden y se denominan *onset*. Para su determinación se emplearon las derivadas de las curvas de flujo de calor.

4.2 DETERMINACIÓN DEL CALOR LATENTE DE LAS TRANSICIONES

Los valores de calor latente de las transiciones estudiadas, se obtuvieron por integración del área que se encuentra entre la línea base y la curva de flujo de calor formada durante la transición de fase. Los valores puntuales correspondientes a un incremento de 1 °C se obtuvieron directamente empleando el software de análisis del equipo.

4.3 DETERMINACIÓN DE LA FRACCIÓN DE HIELO

Considerando que el calor latente proviene exclusivamente del agua que cambia de estado y que ésta, en su estado puro cristaliza de manera total, la evolución de la fracción de hielo durante el proceso de cristalización se obtuvo mediante la relación del calor latente de cristalización de las soluciones con el del agua tridestilada. La relación para obtener los valores parciales es la ecuación (4.1).

$$x_i(T) = \frac{L_C(T)}{L_{M,w}} [45] \quad (4.1)$$

Debido a que en un pequeño intervalo de temperaturas, la fracción de hielo se incrementó de manera drástica, las temperaturas correspondientes a las fracciones de hielo 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35 y 0.4, fueron determinadas mediante la predicción con ecuaciones polinomiales de correlación de datos fracción de hielo-temperatura.

Las temperaturas propias a las fracciones de hielo en cuestión, se fijaron calculando las diversas raíces de las ecuaciones polinomiales de correlación mediante el programa Mathematica v5.0. Las temperaturas fueron seleccionadas entre máximos, mínimos y puntos de inflexión.

Durante la fusión, la cantidad de agua total en estado sólido, igual a la cantidad de agua que funde por analogía, se determinó a partir de la relación del calor latente de fusión de las

soluciones y del calor latente de fusión del agua tridestilada. Tomando en cuenta que existe una cantidad de hielo generada durante el enfriamiento previo, se tiene la ecuación (4.2)

$$x_{i,M} = x_{i \max, C} - \left(\frac{L_M(T)}{L_{M,w}} \right) \quad (4.2)$$

Esta ecuación toma en cuenta que existe una fracción de hielo proveniente del cambio de estado previo denominada $x_{i \max, C}$, por ser la máxima cantidad de hielo que posee la muestra, misma que disminuye conforme aumenta el calor latente de fusión.

4.4 CAPACIDAD CALORÍFICA ESPECÍFICA

La capacidad calorífica específica del fluido se considera constante en el intervalo de temperaturas en el que no existe una transición de fase. Fue determinada como el promedio de los valores de capacidad calorífica reversible a lo largo del intervalo de temperaturas en los que no ha iniciado el cambio de estado; de esta manera, la capacidad calorífica específica de la fase líquida se obtuvo durante el enfriamiento.

La capacidad calorífica específica del hielo se determinó de manera análoga durante el calentamiento del agua tridestilada. El valor obtenido fue útil para la determinación de los valores de entalpía puntual y capacidad calorífica aparente.

4.5 DETERMINACIÓN DE ENTALPÍAS PUNTUALES, CAMBIO NETO DE ENERGÍA Y CAPACIDAD CALORÍFICA APARENTE.

El cambio neto de energía durante la transición de fase se evaluó tomando en cuenta todos los aportes energéticos, por lo que se consideran las fases presentes y su evolución a través de la transición.

Termodinámicamente, la energía se describe mediante la entalpía, propiedad que no tiene un valor absoluto, ya que solamente se puede medir cuando el sistema sufre algún cambio en sus condiciones (temperatura, presión o número de moles), es decir, es relativa y para su cuantificación es necesario instaurar un estado de referencia. Debido a que en este estudio la condición que altera las características del sistema es la temperatura, la condición de referencia fue la temperatura de 0 °C.

La manera en la que se determinaron las aportaciones energéticas de las distintas fases durante la cristalización y la fusión, se describe a continuación.

Durante el proceso de cristalización, el valor de entalpía del hielo fluido se estableció mediante la suma de los aportes energéticos provenientes de la parte sólida, la parte líquida y de la energía resultante del cambio de estado [46].

Puesto que la formación de cristales tuvo lugar por debajo de los 0°C, la entalpía del sistema entre la temperatura de referencia (0 °C) y hasta el punto inicial de congelación se determinó a partir de la ecuación (4.3).

$$h_0(T) = C_p \int_{T_C}^{T_{ref}} dT \quad (4.3)$$

La ecuación anterior aplica en un intervalo de temperatura en el que el sistema no contiene hielo, pero se encuentra por debajo de los cero grados centígrados. Esta cantidad, proporciona información acerca de la energía retirada del sistema desde 0 °C, hasta la temperatura de inicio de cristalización.

Una vez que el proceso de cristalización tuvo lugar, la evaluación de la entalpía se hizo entre diferentes límites de temperatura, tal y como se plantea en la ecuación (4.4), en la que se describe la entalpía másica del líquido en presencia de una fase sólida.

$$h_l(T) = C_{p,l} \int_T^{T_C} dT \quad (4.4)$$

Para el hielo, la temperatura de referencia debe ser aquella a la que el hielo comienza a existir, es decir, la temperatura de inicial de cristalización, como se muestra en la ecuación (4.5).

$$h_i(T) = C_{p,i} \int_T^{T_C} dT \quad (4.5)$$

Considerando la evolución de las fracciones de hielo y líquido a lo largo del proceso de congelación, además del calor latente, se obtiene la ecuación (4.6), utilizada para calcular la entalpía de un sistema que contiene una fracción de hielo, x_i , que se encuentra a una temperatura T .

$$h_{is,C}(x_i, T) = h_0 + (x_l h_l + x_i h_i + x_i L_C) \quad (4.6)$$

De acuerdo a la ecuación anterior, la entalpía es igual a la suma de todos los aportes energéticos provenientes de las fases existentes más el valor de entalpía h_0 , cantidad de energía que el sistema posee al momento de iniciar la transición.

Para el proceso de fusión, el cálculo de las entalpías varió de cierta manera, en especial para las soluciones de biopolímeros, ya que en la determinación del valor el valor h_0 se tomó en cuenta que antes de la temperatura de equilibrio, coexisten hielo y líquido subenfriado. La forma de evaluar h_0 es mediante la ecuación (4.7).

$$h_0(T) = C_{p,i} \int_{T_{eq}}^{T_{ref}} dT x_i + (C_{p,l} \int_{T_{eq}}^{T_{ref}} dT) x_l + L_M(T_{eq}) \quad (4.7)$$

El término referente al calor latente se agregó debido a que en los datos puntuales de integración del área bajo la curva de flujo de calor arrojados por el software de análisis, se presentó una cantidad relativamente pequeña de energía latente que ha sido absorbida por el sistema a T_{eq} .

En el caso del agua tridestilada, la fracción de agua sin solidificar antes de la temperatura de inicial de fusión, T_{eq} , es cero, haciendo el segundo término de la ecuación un valor inexistente.

Cuando el proceso de fusión ha iniciado, las entalpías del líquido y del hielo están descritas por las ecuaciones (4.8) y (4.9).

$$h_l(T) = C_{p,l} \int_{T_{eq}}^T dT \quad (4.8)$$

$$h_i(T) = C_{p,i} \int_{T_{eq}}^T dT \quad (4.9)$$

De esta manera, la entalpía del sistema durante la fusión a una T y a una fracción de hielo se obtuvo con la ecuación (4.10).

$$h_{is,M}(x_i, T) = h_0 + (x_l h_l + x_i h_i + x_s L_M) \quad (4.10)$$

Para la determinación de la capacidad calorífica aparente se empleó la ecuación (1.10), propuesta por Meewisse e Infante Ferreira [36].

CAPÍTULO 5

TRATAMIENTO DE DATOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 FLUJO DE CALOR

La figura 5.1 es un ejemplo de los resultados obtenidos de manera directa del instrumento de medición. Presenta la evolución del flujo de calor durante el proceso de enfriamiento de agua tridestilada a lo largo de todo el intervalo de temperaturas del barrido.

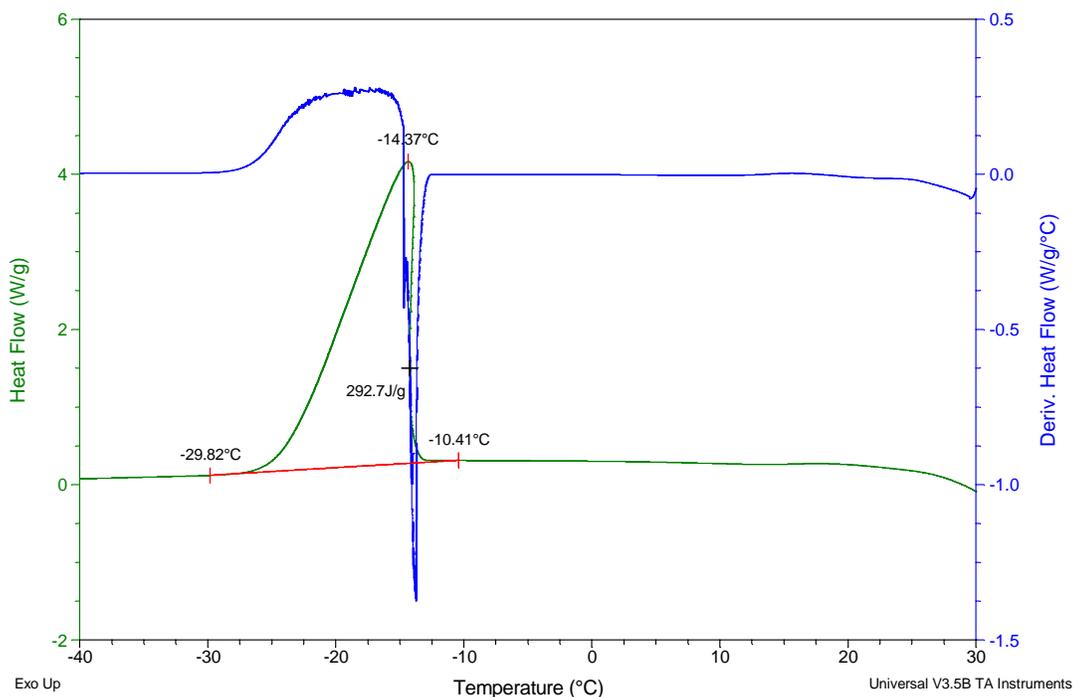


Figura 5.1. Curva de flujo de calor y derivada del flujo de calor obtenidos durante el enfriamiento de agua tridestilada en MDSC.

Obsérvese que antes de comenzar la transición de fase, el flujo de calor (línea verde) es casi constante debido a que no existen variaciones respecto a la referencia. Al momento de comenzar la cristalización, comienza la repentina formación de un exoterma particular de las transiciones de primer orden que absorben energía. La derivada del flujo de calor (línea azul) se empleó para definir los límites de la zona que debe integrarse (área bajo la curva verde) para obtener el calor latente retirado al sistema.

5.2 ENFRIAMIENTO Y CRISTALIZACIÓN

En esta sección se analizan el calor latente y la fracción de hielo que se forma durante la cristalización de agua tridestilada y soluciones de los dos biopolímeros.

5.2.1 Temperatura inicial de cristalización

La temperatura inicial de cristalización del agua tridestilada proporcionada por el equipo (-14.37 °C) es mucho menor a la proporcionada por diversos autores (0 °C) [10,38,34]; mientras que las temperaturas de cristalización de las soluciones de biopolímeros fluctúan entre -14 y -15 °C.

Rasmussen et al [45] han estudiado las temperaturas iniciales de cristalización de soluciones acuosas del aminoácido prolina y cloruro de sodio, utilizando agua bidestilada como un elemento de referencia. A una velocidad de enfriamiento de 2.5 °C/min., el agua bidestilada presentó una temperatura de inicio de cristalización de -11.4 °C, atribuyendo este valor a la velocidad de enfriamiento de la muestra.

Por otro lado, este mismo autor, señala que las temperaturas iniciales de cristalización de soluciones del biopolímero prolina, no cambian en gran medida respecto a la temperatura inicial de cristalización del agua; incluso, algunas soluciones presentan un punto inicial de cristalización mayor que el de soluciones menos concentradas.

Budiaman y Fennema [47] reportan una disminución de la temperatura inicial de congelación de diversas soluciones de biopolímeros como CMC, tragacanto, carragenina y gelatina. El descenso es 0.01 °C a concentraciones mayores de 2.85% en peso.

Hagiwara y Hartel [48] reportan una reducción del punto inicial de congelación de sistemas generadoras de helados, que se deben a los solutos de bajo peso molecular como *endulzantes*, y no a los de alto peso molecular como los biopolímeros.

En este estudio en específico, el subenfriamiento se adjudica a la velocidad de enfriamiento, la cual propicia una alta tasa de eliminación de energía, evitando la formación de núcleos estables y permitiendo la existencia de estructuras que mantienen el estado líquido aún después de superada la temperatura inicial de congelación [44,49,50].

Los cambios en temperatura inicial de cristalización respecto a la del agua tridestilada, se atribuyen al aumento de la viscosidad de la solución y a los enlaces formados por las moléculas de biopolímero, pero no son cambios en las propiedades coligativas ya que las macromoléculas interactúan de forma distinta a los solutos iónicos [50,51].

5.2.2 Calor latente de cristalización

La tabla 5.1 muestra los valores de calor latente total de cristalización de agua tridestilada, así como el efecto que tiene la concentración de biopolímero sobre la cantidad de calor latente liberada durante la congelación de las soluciones acuosas de biopolímero.

Los valores de calor latente son negativos ya que son evaluados desde la perspectiva del sistema e indican que el sistema ha sufrido una pérdida de energía. Por esta razón, al comparar los datos obtenidos aquí con los de otros autores, se debe hacer énfasis en el valor absoluto.

Tabla 5.1. Calor latente de cristalización de agua tridestilada y soluciones de biopolímeros.

	Agua tridestilada	CMC			Goma xantana		
Concentración (g / 100 g de agua)	-	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4
L_C (J g⁻¹)	-292.1	-185.3	-237.9	-248.1	-225.6	-280.4	-280.8

Como se observa en la tabla anterior, el calor latente que las soluciones liberan aumenta conforme a la concentración de biopolímero; no obstante, estos valores son menores que el valor de calor latente de cristalización de agua tridestilada.

El valor de calor latente de cristalización de agua pura que reportan muchos autores, fluctúa entre 333 y 334 kJ kg⁻¹ [33,38,41]; sin embargo, se sabe que el calor latente de cristalización del agua está en función de la temperatura inicial de congelación. Por ejemplo, Martínez [31] refiere que la cantidad de calor latente cedida por el agua pura se reduce de acuerdo a la temperatura inicial de congelación. Según este autor, el calor latente de fusión del agua es de 333.6 kJ kg⁻¹, a -15 °C el valor desciende a 261.6 kJ kg⁻¹ y a -20 °C se ha reducido a 241.4 kJ kg⁻¹.

Para el agua bidestilada, Rasmussen [45] reporta un valor de calor latente de cristalización de -294 J g⁻¹ a -11.4°C. En la ecuación (5.1), presentada por este autor, el valor del calor latente de congelación del agua pura está en función de la temperatura de congelación. Esta ecuación reduce el calor latente de fusión en una cantidad que depende de la diferencia de entre el C_p del agua y del hielo y de la magnitud del subenfriamiento.

$$\Delta H(T_f) = \left[\Delta H_0 - \int_{T_f}^{273} \Delta C_p dT \right] \quad (5.1)$$

En la ecuación anterior, el término del lado izquierdo es el calor latente de congelación del agua pura a la temperatura de subenfriamiento, ΔH_0 es el calor latente de congelación a 273 K correspondiente a -334 kJ kg^{-1} y ΔC_p es la diferencia entre la capacidad calorífica del hielo y la del agua. Esta forma de evaluar el cambio del calor latente de cristalización, alude a una disminución de energía derivada de cambios estructurales del agua, de manera específica, cinéticos, debajo de su temperatura de equilibrio entre el estado sólido y el líquido a presión atmosférica T_{eq} .

Teraoka et al [52] exponen que la velocidad de crecimiento de cristales en agua pura y en soluciones de etilenglicol a diversas concentraciones, es mayor al aumentar ΔT de subenfriamiento, aspecto que sugiere que con un mayor subenfriamiento hay una relativa facilidad para que se lleven a cabo el crecimiento y formación de cristales.

La cantidad de calor latente de cristalización del agua tridestilada a temperaturas inferiores a la de equilibrio, T_{eq} , se reduce debido a cambios en el orden de las moléculas, tales como la formación de estructuras que requieren menores cantidades de energía para que las moléculas se agrupen en cristales de hielo.

Por otro parte, en la misma tabla 5.1 se puede apreciar que la cantidad de calor latente de congelación aumenta conforme a la concentración de biopolímero, tanto para las soluciones de CMC como para las de xantana.

Rasmussen et al [45] presentan valores de calor latente de cristalización, mismos que disminuyen conforme la concentración de prolina aumenta; por ejemplo, en soluciones de cloruro de sodio a una concentración de 5.01% en peso la adición de prolina a una concentración de 0.99% en peso aumenta 1 kJ kg^{-1} el calor latente de cristalización respecto a una solución de cloruro de sodio con 0% de prolina.

Tomando en cuenta los datos emanados de la experimentación y los obtenidos de la revisión bibliográfica, se puede afirmar que la disminución de la cantidad de calor latente de las soluciones de biopolímeros respecto a la del agua tridestilada, se debe a las

interacciones entre las moléculas de biopolímero y las del agua que disminuyen el agua disponible para cristalizar.

El análisis de los cambios de calor latente de cristalización entre las diversas soluciones se hará detalladamente en la sección de análisis del calor latente de fusión tomando en cuenta que:

- El calor latente proviene, exclusivamente, del agua que cambia de estado.
- Teóricamente, el calor latente de cristalización es igual al calor latente de fusión; sin embargo, el primero es disminuido debido a las bajas temperaturas de cristalización, por lo que,
- De manera ideal, si el cambio de estado ocurriese a la temperatura de equilibrio ó con un mínimo cambio en esta, el calor latente de cristalización debería ser igual en magnitud que el calor latente de fusión.
- La mayor parte de los autores que han estudiado la cantidad de energía de la transición sólido-líquido, la evalúan durante la fusión del hielo por la dependencia con la temperatura.

Por otra parte, la evolución del calor latente de cristalización a lo largo de la transición se puede observar en la figura 5.2. El calor latente del agua tridestilada alcanza un valor máximo en un intervalo de 14 °C mientras que, para las soluciones de biopolímero, el intervalo es menor (de 10 a 12 °C), lo que sugiere que la cristalización del agua disponible acontece a través de este intervalo de temperatura.

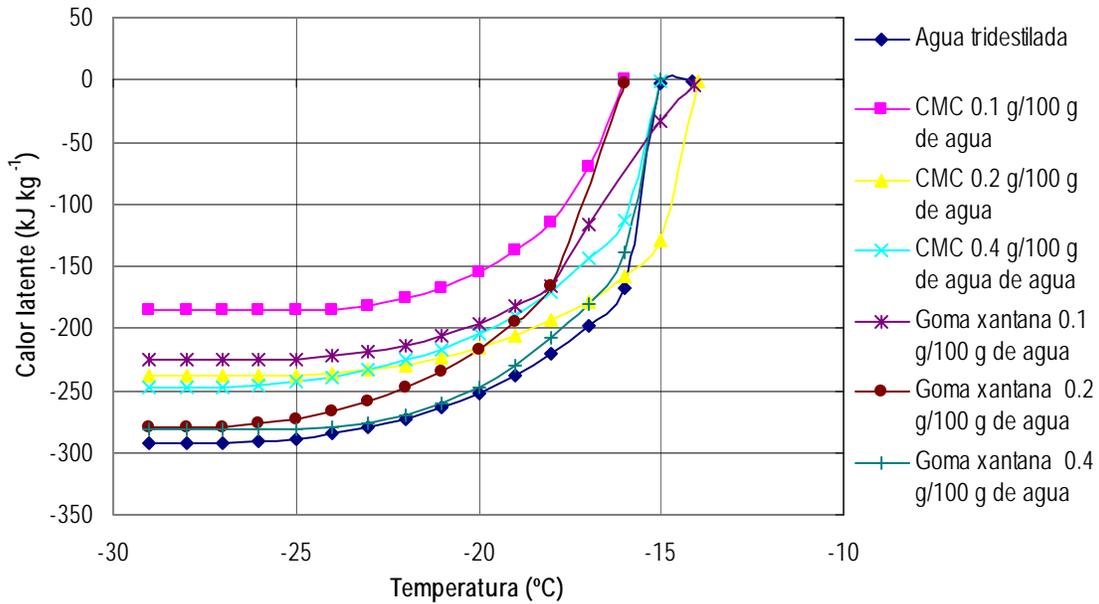


Figura 5.2. Evolución del calor latente durante la cristalización de agua tridestilada y soluciones de biopolímeros.

5.2.3 Fracción de hielo

Utilizando la ecuación (4.1), se obtiene la evolución de la fracción másica de hielo a lo largo del proceso de cristalización, como se observa en la figura 5.3.

Al ser la cantidad de hielo dependiente del calor latente liberado, se deduce que en los distintos sistemas, aumenta conforme se disminuye la temperatura.

La mayor fracción de hielo formado es 1, que corresponde al agua tridestilada. Las soluciones de goma xantana forman una mayor cantidad de hielo que las de CMC. Se observa también, que el aumento de la concentración de los biopolímeros aumenta la cantidad de hielo formado. La razón de estos cambios se discutirá en la sección de cantidad de calor latente de fusión.

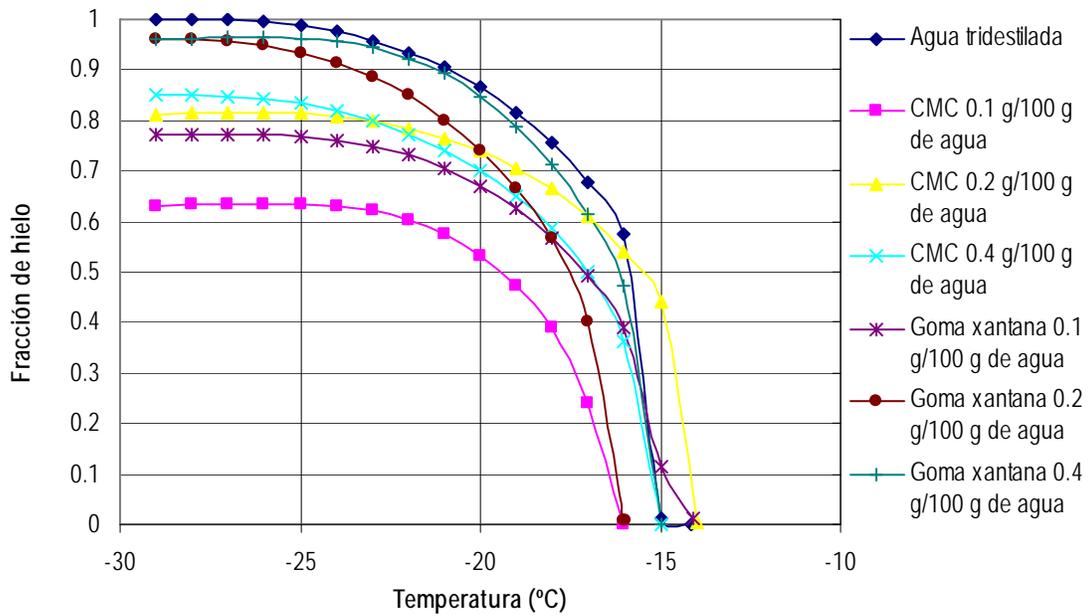


Figura 5.3. Evolución de la fracción de hielo durante la cristalización de agua tridestilada y soluciones de biopolímeros.

Las temperaturas a las cuales existen las diversas fracciones de hielo de importancia para el actual estudio (0 a 0.4) se presentan en la figura 5.4. Los coeficientes de las ecuaciones de correlación de datos se encuentran en el anexo E.

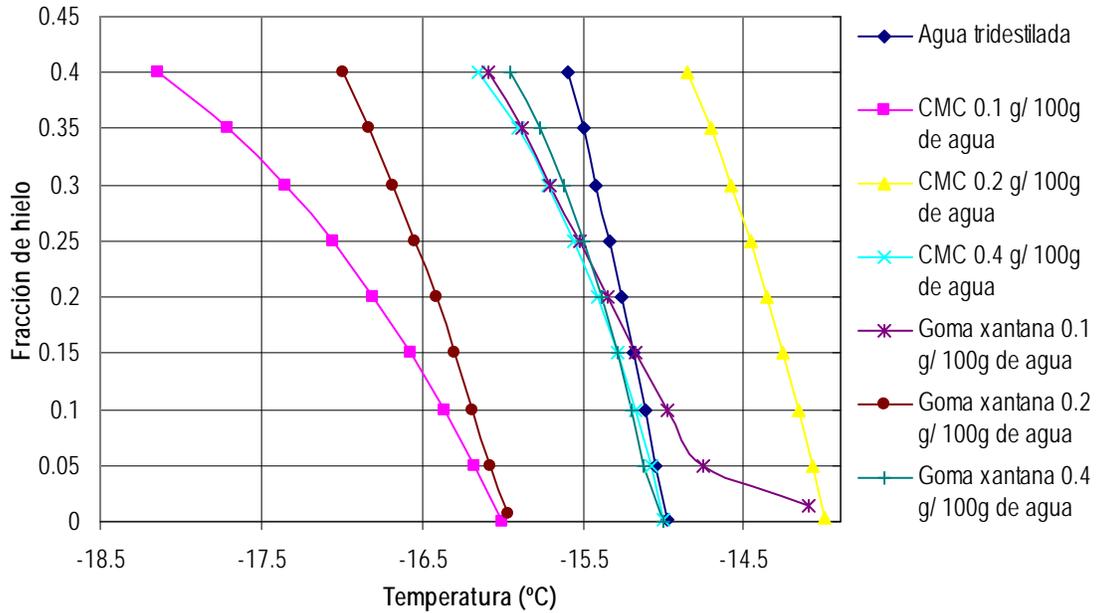


Figura 5.4. Temperaturas correspondientes a fracciones de hielo de 0 a 0.4 de agua tridestilada y soluciones de biopolímeros.

Del gráfico anterior, se destacan los intervalos de temperatura en los que se incrementa la fracción de hielo de 0 a 0.4 (ver tabla 5.2). En el agua tridestilada la concentración de hielo se incrementa de manera drástica en un intervalo de temperaturas relativamente pequeño, señal de que el proceso de congelación del agua pura tiende a ser isotérmico; no obstante, el subenfriamiento del líquido impide que el proceso de cristalización adquiera esta característica pues el calor generado en la interfase sólido-líquido se retira de forma tan rápida que se impide la estabilización térmica del sistema.

Las soluciones de menor concentración de biopolímero presentan las mayores diferencias de temperatura para generar los sistemas con distintas fracciones de hielo, lo que sugiere cierta dificultad del agua para cristalizar debido a que, a estas concentraciones, las interacciones con el soluto son numerosas. No existe una marcada diferencia entre los biopolímero en lo que respecta a la manera de retardar la formación de hielo, simplemente se observa esta diferencia con el agua pura.

Tabla 5.2. Intervalo de temperaturas en el que se generan fracciones de hielo de 0 a 0.4, durante la congelación de agua tridestilada y soluciones de biopolímeros.

	ΔT (°C)						
	Agua tridestilada	CMC			Goma xantana		
Concentración (g / 100 g de agua)	-	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4
Fracción de hielo							
0.4	0.62	2.13	0.84	1.14	1.98	1.02	0.95
0.35	0.53	1.70	0.70	0.90	1.78	0.85	0.76
0.3	0.44	1.35	0.57	0.71	1.59	0.70	0.61
0.25	0.36	1.05	0.46	0.55	1.42	0.57	0.49
0.2	0.28	0.80	0.35	0.41	1.25	0.44	0.38
0.15	0.21	0.57	0.25	0.28	1.07	0.32	0.28
0.1	0.14	0.36	0.16	0.17	0.88	0.21	0.20
0.05	0.08	0.17	0.07	0.07	0.65	0.11	0.12

Este *entorpecimiento* en el proceso de cristalización se puede explicar haciendo una analogía con un tipo de proteínas que deprimen el punto inicial de congelación de una manera no coligativa. Estas, poseen una estructura en forma de alfa hélice, son de pesos moleculares muy variados (3000 a 30,000 Daltones) y contienen una parte hidrofílica que interactúa con el hielo a través de enlaces de hidrógeno y una parte hidrofóbica que impide que moléculas de agua continúen agregándose a la superficie del cristal de hielo [53]. Esto afecta las fuerzas interfaciales entre el hielo y el líquido alterando la condición de equilibrio.

La forma en que las proteínas reducen el punto inicial de cristalización se adapta a las soluciones de goma xantana y CMC si se toma en cuenta que las moléculas de estos biopolímeros contienen partes que fomentan la interacción con el agua y otras de interacciones hidrofóbicas [15,16,17].

Yoshida et al [54] mencionan que los cristales de hielo generados en un sistema agua-xantana poseen moléculas de este biopolímero en la superficie.

Frommer [55] concluye que la CMC posee interacciones hidrofóbicas, por lo que se puede inferir que estos biopolímeros interactúan en más de una forma con el agua y la manera en la que reducen el punto inicial de congelación puede compararse con las de las proteínas mencionadas anteriormente.

5.3 CALENTAMIENTO Y FUSIÓN

En esta sección del análisis de resultado, se evalúan las temperaturas iniciales de fusión, el calor latente, la fracción de hielo y el cambio total de entalpía que se lleva a cabo en la fusión de sistemas hielo-líquido que contienen distintas fracciones de hielo.

5.3.1 Temperaturas iniciales de fusión

Las temperaturas iniciales de fusión del agua tridestilada y de las soluciones de biopolímeros, se indican en la tabla 5.3.

Las temperaturas iniciales de fusión fueron determinadas mediante el software *Thermal Analysis*. La temperatura considerada inicial del proceso de fusión fue el punto de inflexión de la curva de flujo de calor donde se inicia la formación del “pico” característico de la endoterma.

Se denominó a la temperatura inicial de fusión como temperatura de equilibrio T_{eq} , por ser la temperatura donde existe un equilibrio termodinámico entre el estado sólido y líquido a presión atmosférica. En este punto, los potenciales químicos de ambas fases se igualan y comienza la fusión del hielo, pues al agregarse energía a las estructuras estables los enlaces de hidrógeno se rompen y la distancia entre moléculas aumenta [41].

Tabla 5.3. Temperaturas iniciales de fusión de agua tridestilada y soluciones de biopolímeros.

	Agua tridestilada	CMC			Goma xantana		
Concentración (g/100g de agua)	-	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4
$T_{eq}(^{\circ}\text{C})$	-0.42	-0.09	-0.18	-0.01	-0.01	-0.23	-0.71

El punto de fusión del agua es muy similar al reportado por diversos autores [10,38,34]. La temperatura de fusión no es afectada como durante el proceso de cristalización, debido a que es un proceso de una sola etapa y no depende de arreglos estructurales.

En relación con los cambios causados por solutos de bajo disociables de bajo peso molecular, las temperaturas iniciales de fusión de las soluciones de biopolímero no muestran un cambio significativo respecto a la temperatura inicial de fusión del agua tridestilada. La naturaleza y concentración no afecta la temperatura de fusión.

Goff et al [56] presentan los valores de temperaturas iniciales y máximas del *pico* de la endoterma obtenida durante la fusión de soluciones de sacarosa al 20 % en peso más 0.6 % en peso de algún *estabilizante*, denominación que se asigna a ciertos biopolímeros dentro de los que se incluye la goma xantana, concluyendo que la presencia de biopolímeros no

afecta la temperatura inicial de congelación de las soluciones de sacarosa, pues disminuyen la temperatura de inicio de cristalización disminuye de 0.1 a 0.04 °C, con respecto a aquella de la solución original de sacarosa.

Xue [57] estudió las propiedades térmicas y reológicas de sistemas con una cantidad de agua en 56% en peso con diversas combinaciones de harinas de arroz, maíz y trigo. Al agregar biopolímeros distintos en naturaleza (xantana, metilcelulosa y CMC) y en proporción, concluye que no hay diferencias significativas entre las temperaturas de inicio de la fusión del hielo de los sistemas con biopolímeros y los que no los contenían. Dentro de los sistemas a los que se agregó CMC, el aumento de concentración del biopolímero incrementa de manera poco significativa la temperatura de inicio de fusión.

Chung et al [58] estudiaron la temperatura de fusión del hielo en sistemas acuosos de distintos almidones (67% de agua en peso), encontrando temperaturas iniciales de fusión que oscilan entre -2.5 y -2.1 °C. Las temperaturas máximas de fusión varían de 0.2 a 0.8 °C.

La casi nula variación de la temperatura inicial de fusión del hielo, se atribuye a que debido al alto peso molecular de la goma xantana y la CMC, la concentración molar del agua no se ve disminuida en gran medida, y como consecuencia no existen cambios significativos en la temperatura de equilibrio.

5.3.2 Calor latente de fusión

La tabla 5.4 indica los valores totales de calor latente de fusión para el agua tridestilada y las distintas soluciones de biopolímeros. Los valores positivos indican que el sistema ha absorbido energía y no cedido, como en el caso de la congelación. Se observa que el calor latente de fusión del agua tridestilada es muy similar al reportado por diversos autores.

Como se mencionó anteriormente, el calor latente necesario para que un cambio de estado ocurra es dependiente de la temperatura a la que ocurre; por esto, a presión atmosférica,

cuando el cambio de estado sucede a la temperatura de equilibrio, el calor latente del agua alcanza su máximo valor.

Tabla 5.4. Calor latente de fusión de agua tridestilada y soluciones de biopolímeros.

	Agua tridestilada	CMC			Goma xantana		
Concentración (g/100 de agua)	-	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4
L_M (J g⁻¹)	333.4	203.7	262.1	280.3	250.1	311.6	317.2

No olvidando que la cantidad de calor latente se atribuye únicamente al agua que cambia de estado, se puede considerar lo mismo para las diferencias entre los calores latentes de fusión y de congelación de las soluciones de ambos biopolímeros.

En lo que corresponde a las soluciones de biopolímeros, en la tabla anterior también se observa el efecto de la naturaleza y concentración de biopolímero sobre el calor latente de fusión de las soluciones: las soluciones de CMC absorben menor cantidad de energía que las soluciones de goma xantana de igual concentración y la energía necesaria para la fusión disminuye conforme se aumenta la concentración de biopolímero, independientemente de su naturaleza.

Goff et al [56] proporciona valores de calor latente de fusión para las soluciones de sacarosa. La adición de goma guar y gelatina aumenta la cantidad de calor latente de fusión en las soluciones de sacarosa, mientras que el resto de los biopolímeros empleados no disminuyen de forma significativa el calor latente de fusión.

Xue [57], en su estudio sobre sistemas de harina y agua, presenta una tabla de resultados en donde se aprecia que la cantidad de calor latente de los sistemas aumenta al agregar xantana en una concentración de 0.2% en peso. Los incrementos de la concentración de CMC de 0 a 0.5% y de 0.5 a 1%, generan incrementos pequeños en el calor latente de fusión.

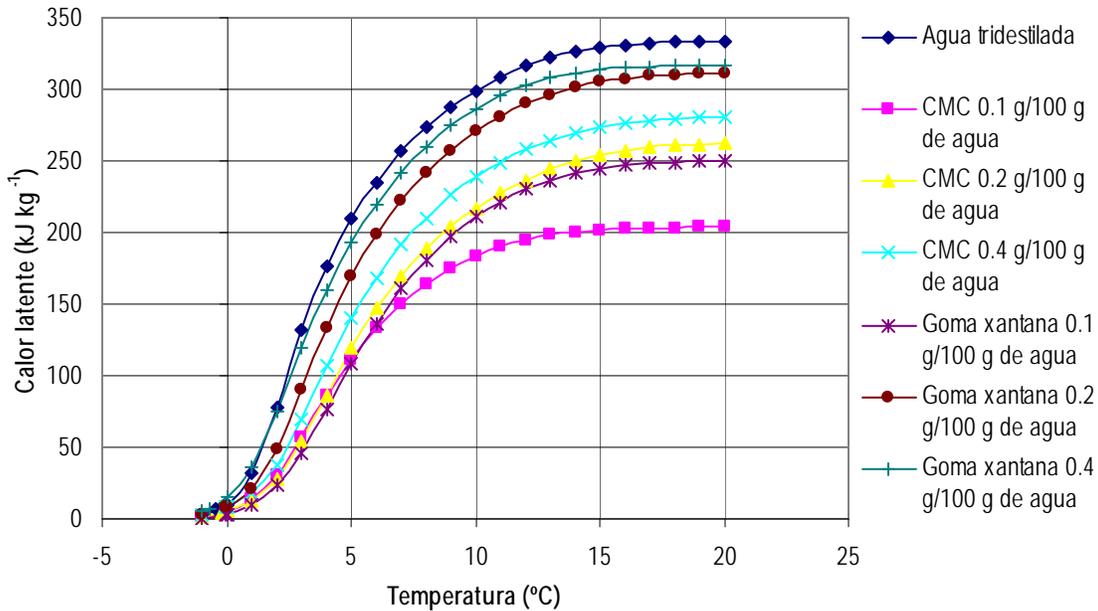


Figura 5.5. Evolución del calor latente a través de la fusión de agua tridestilada y soluciones de biopolímeros.

Los aumentos del calor latente de fusión reportados por los autores mencionados, sugieren un aumento en la cantidad de agua disponible para cristalizar y, debido a que en el presente estudio el calor latente se considera únicamente proveniente del agua, los cambios en su magnitud deben estudiarse a partir de la cantidad de agua que cambia de estado.

La evolución del calor latente a lo largo del proceso de fusión de agua tridestilada y de las soluciones de biopolímero esta representada en la figura 5.5, en la que se observa que el calor latente de fusión es mayor en el agua y las soluciones de CMC y goma xantana de más alta concentración por la cantidad de agua cristalizada que existía del proceso previo.

Los cambios en el calor latente son drásticos a partir de la temperatura inicial de fusión y se vuelven menos pronunciados cuando la fusión del hielo ha terminado casi por completo.

Considerando que el calor latente de fusión es consecuencia del cambio de estado del agua, en la sección 5.3.3 se analizan los cambios en las fracciones de hielo y, por lo tanto, en el calor latente de fusión.

5.3.3 Fracción de hielo

La porción de agua que ha cambiado del estado sólido a líquido en los distintos sistemas estudiados se observa en la tabla 5.5, en donde se advierte que las soluciones de biopolímero retienen mas agua conforme se aumenta la concentración y el biopolímero CMC retiene una mayor cantidad de agua que la goma xantana.

El efecto de la naturaleza del biopolímero sobre la cantidad de agua cristalizada se debe a que la CMC presenta una carga negativa que le confiere un mayor poder de retención de agua en comparación con la goma xantana, cuya retención de agua se base en las interacciones de las cadenas laterales con las moléculas de agua.

Tabla 5.5. Cantidad de agua cristalizada determinada en el proceso de fusión.

	Agua tridestilada	CMC			Goma xantana		
Concentración (g/100 de agua)	-	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4
Fracción de hielo	1	0.61	0.78	0.84	0.75	0.93	0.95

El efecto de la concentración de biopolímero sobre la cantidad de agua en estado sólido, es más difícil de explicar, pues no sigue lo expuesto en diversos planteamientos sobre congelación de soluciones, por lo que hay que citar algunos estudios.

Yoshida et al [59], han considerado que el estudio del agua en estructuras denominadas hidrogeles (sistemas formados por soluciones de biopolímeros a altas concentraciones), es análogo al estudio del agua en un medio poroso, ya que un poro se define como un espacio lo suficientemente grande como para retener al menos una molécula de agua [60].

Ahora bien, si se considera una solución de biopolímero a baja concentración como un medio poroso, pues el incremento de la viscosidad del agua se debe a su retención en espacios o intersticios, la razón de que la cantidad de agua sujeta a las moléculas de biopolímero disminuya conforme al aumento de concentración de biopolímero, es que al aumentar el número de moléculas, se aumentan las interacciones entre moléculas de soluto, compactándose los intersticios en los que el agua se retiene, disminuyendo las interacciones del soluto con el agua.

Una conclusión similar fue adoptada por Frommer y Lancet [55] al estudiar la cantidad de agua congelable y no congelable en membranas de acetato de celulosa, mediante calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica de barrido, concluyendo que la cantidad de agua no congelable disminuye conforme se compacta la membrana de acetato de celulosa.

La razón expuesta acerca de la disminución en la cantidad de calor latente derivado de la transición de fase del agua en presencia de biopolímeros, puede ponerse en duda si se siguen los principios comunes de la congelación de soluciones ideales; pese a esto, debe tomarse en cuenta que estas soluciones contienen solutos disociables de bajo peso molecular.

El comportamiento de soluciones de biopolímeros a temperaturas bajo cero, debe estudiarse desde un punto de vista distinto al que se estudian los solutos de iónicos y de bajo peso molecular, ya que las interacciones con el agua, suceden en formas distintas.

Los solutos disociables y los solutos orgánicos de bajo peso molecular, interactúan mediante fuerzas iónicas; mientras que las macromoléculas lo hacen con enlaces de hidrógeno, de fuerza semejante a los que contiene el agua. Por ejemplo, la reducción de la actividad de agua puede calcularse mediante la Ley de Raoult, dejando la actividad de agua en función de la concentración molar del agua. Esta forma de predecir la actividad de agua es útil para solutos de bajo peso molecular; sin embargo, para solutos con pesos moleculares altos como el de un biopolímero (el peso de una molécula de goma xantana de dimensiones $15,000 \times 20 \text{ \AA}$ ha sido calculado en $2.2 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ [61]) no puede ponerse en función de la concentración molar, pues la reducción de la actividad de agua sería mínima aún cuando el componente mayoritario fuera el biopolímero.

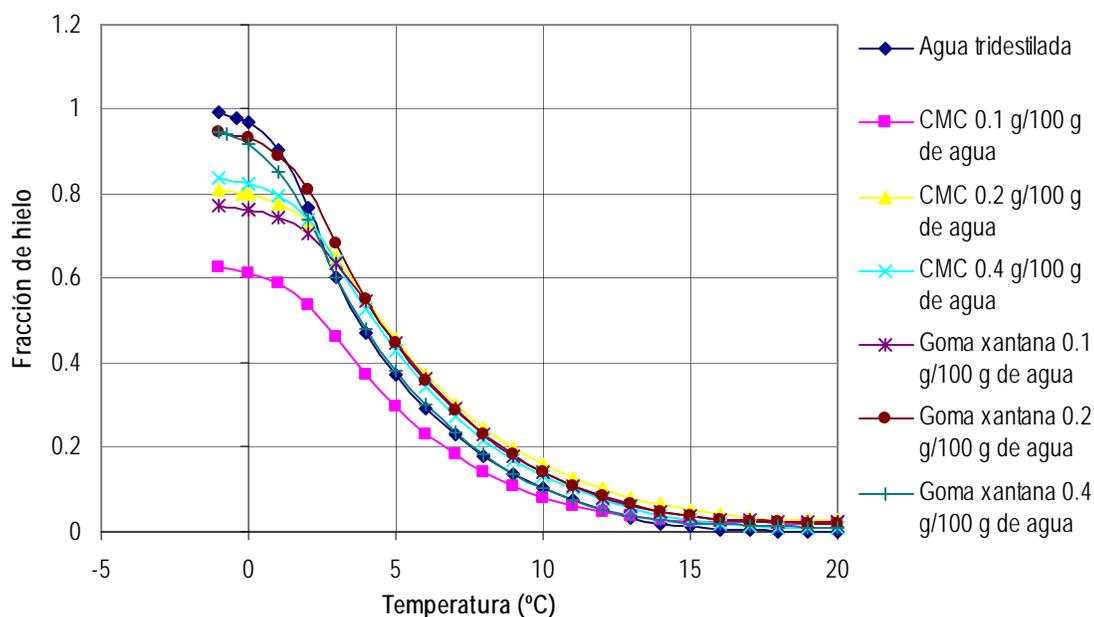


Figura 5.6. Evolución de la fracción de hielo durante la fusión de agua tridestilada y de soluciones de biopolímeros.

La figura 5.6 es la representación gráfica de la evolución de la fracción másica de hielo a lo largo del proceso de fusión, del a cual se deduce que la cantidad de hielo desaparece de manera paulatina al avanzar el proceso y la temperatura del sistema aumenta, perdiéndose la característica de un proceso isotérmico. La fracción de hielo se obtuvo con el uso de la ecuación (5.5).

La figura 5.6 no debe interpretarse como la persistencia de una fase sólida a temperaturas superiores a 0 °C, sino como la falta de equilibrio térmico de un sistema hielo-líquido derivado de la velocidad de calentamiento: el hielo en contacto directo con la fuente de calor se funde generando un líquido que eleva su temperatura, mientras que parte del hielo en la parte superior permanece sin fundir a una temperatura inferior a 0 °C por que no está expuesto directamente a la fuente de calor. La falta de un equilibrio térmico es común durante la fusión en sistemas hielo-líquido, tales como el hielo fluido [30].

Pronk et al [62] en el estudio de la fusión de hielo fluido en un intercambiador de calor de tubos concéntricos, han encontrado este mismo fenómeno al que denominan “sobrecalentamiento” definiéndolo como la diferencia entre la temperatura a la que sale la solución y la temperatura de equilibrio. En el experimento, el grado de sobrecalentamiento se incrementó con el aumento de la temperatura del medio a enfriar, lo que repercute en la velocidad de calentamiento, y con el diámetro de Feret, que repercute en el área expuesta a la fuente de calor.

Aoyama e Inaba [63] reportan que la fusión se lleva a cabo de manera isotérmica a 0 °C cuando se inyecta una corriente de aire caliente a través del seno de un volumen de hielo fluido. Para alcanzar una condición isotérmica, el hielo y el líquido fueron expuestos a la fuente de calor de manera directa, pues fluye a través del seno del hielo fluido.

Ahora bien, si se analiza el porcentaje de hielo fundido del total de hielo en las muestras, es decir, un porcentaje relativo de hielo fundido, se puede llegar a la conclusión de que gran parte del hielo existente en cada uno de los sistemas, alrededor del 80 %, se ha derretido a una temperatura de 10 °C, tal y como se muestra en la tabla 5.6.

Tabla 5.6. Porcentaje relativo de hielo fundido a 10°C.

	Agua tridestilada	CMC			Goma xantana		
Concentración (g/100 de agua)	-	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4
% total de hielo derretido en la muestra a 10°C	89.76	87.36	80.13	79.8	81.89	84.51	89.41

Por otra parte, si se estudia la forma en que se funde el hielo durante el calentamiento, se podrá concluir que el proceso de fusión de los sistemas cristalizados es casi isotérmico, algo que se observa en la figura 5.7, donde se presenta de la derivada de la fracción de hielo respecto a la temperatura durante la fusión de agua tridestilada.

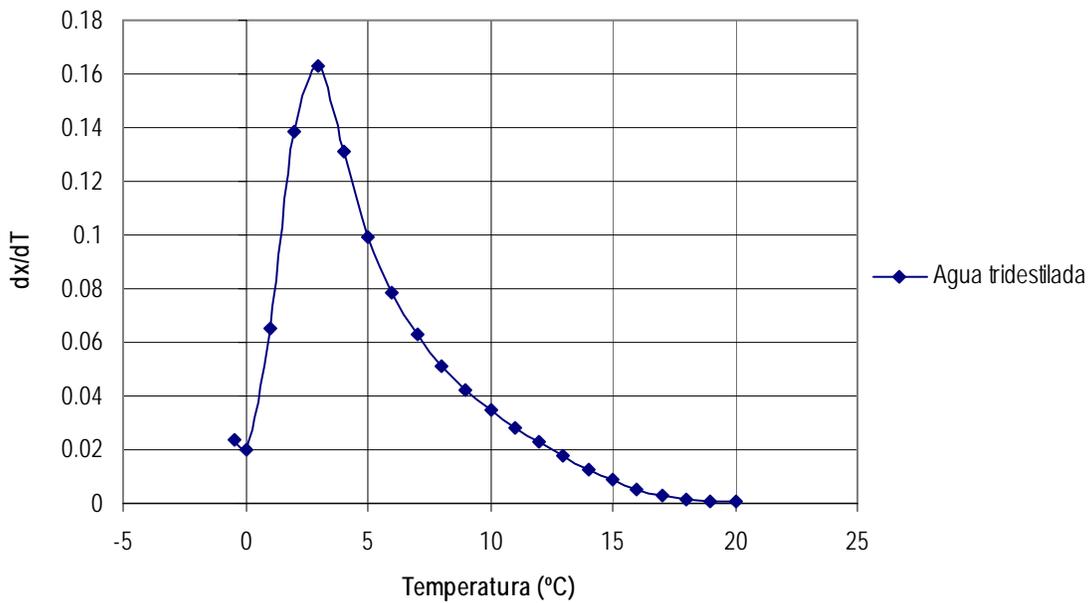


Figura 5.7. Gráfico derivada de fracción de hielo respecto a la temperatura contra temperatura, durante la fusión de agua tridestilada.

En el gráfico anterior, se observa que la tasa mas alta de fusión de la fracción de hielo, ocurre dentro de los primeros tres grados centígrados después del inicio de la fusión, por lo que la fusión tiende a ser un proceso isotérmico, pero, por el efecto físico provocado por la velocidad de calentamiento, la tasa de fusión de la fracción de hielo disminuye al avanzar el proceso.

En la cristalización de soluciones acuosas, o sistemas que se consideran análogos, como los alimentos, es común que la transición sea no isotérmica, es decir que exista un abatimiento de la temperatura inicial de cristalización; pese a esto, no se espera que la cristalización del agua tridestilada ocurra a lo largo de un intervalo de temperaturas. De igual manera, una transición no isotérmica es un evento imprevisto durante la fusión, ya sea de agua pura ó de soluciones acuosas.

Las transiciones de estado que son objeto de estudio en este trabajo, la cristalización y la fusión, son alteradas por las velocidades de enfriamiento y calentamiento, provocando que las transiciones ocurran a lo largo de un intervalo de temperaturas. La progresiva congelación del agua pura y la persistencia de una fracción de hielo de un sistema, han sido dilucidadas desde un punto de vista físico. En los párrafos siguientes se trata de explicar estos eventos analizando el cambio de entalpías y el orden de transición de fase, y demostrar que la fusión puede acontecer a lo largo de un intervalo de temperaturas.

Se espera que una transición de primer orden, como lo son el proceso de cristalización y fusión, ocurra de manera isotérmica por su definición termodinámica. Si se toma la transición líquido-sólido una transición de fase de primer orden se define como:

$$\frac{dG_l}{dT} - \frac{dG_s}{dT} = -S_l - (-S_s) = \frac{\Delta h}{T_{eq}} \quad [39] \quad (5.2)$$

Pero si se toma en cuenta la definición de una transición de fase de primer orden, propuesta por Atkins [37] en función del cambio de entropía, tal y como se presenta en la ecuación (5.3), no se exige que la transición de fase sólido líquido ocurra de manera isotérmica.

$$\frac{\partial \mu_l}{\partial T} - \frac{\partial \mu_i}{\partial T} = -S_l - (-S_i) \quad [37] \quad (5.3)$$

De esta manera se justifica que la fusión tome lugar a lo largo de un intervalo de temperaturas, incluso, sobre cero grados centígrados.

Por otro lado, el estudio de la reducción en la fracción de hielo de 0 a 0.4, es distinto a lo que se realizó durante el proceso de formación de cristales, en el que se evaluaron los incrementos de la fracción de hielo y los intervalos de temperatura correspondientes a partir de la temperatura inicial de cristalización.

Durante la fusión, el análisis se puede hacer partiendo de distintas temperaturas a lo largo del proceso de fusión, mientras exista una fracción de hielo superior a 0.4; así por ejemplo, al observar la figura 5.6, se deduce que para la solución de CMC a una concentración de 0.1g/100g de agua, el intervalo de temperaturas en el que se funde una fracción de hielo de 0.4, se puede comenzar a analizar de 0, 2, 5 ó 6°C.

Se determinó que la evaluación debe de hacerse desde el principio de la fusión, debido a que en ese instante existe hielo en contacto directo con la base la pared inferior de la charola, que es de donde proviene el calor, imitando de mejor manera la fusión de hielo fluido con cristales de hielo distribuidos de manera homogénea. Esta situación cambia a al avanzar el proceso, ya que se genera líquido en las parte mas cercana a la fuente de calor y una fracción de hielo continúa existiendo en partes superiores.

La determinación de la cantidad de energía necesaria para fundir una fracción de hielo de 0.05 en el agua tridestilada se lleva a cabo mediante la (5.4).

$$L(T) = (L_{M,w})(x_i) \quad (5.4)$$

De esta manera, se considera que cuando las soluciones absorban una cantidad de energía igual a la determinada por la relación anterior, presentarán una reducción de 0.05 en la fracción de hielo que contengan y esta reducción es acumulable.

Las temperaturas correspondientes a esos aumentos de energía se determinan por un método análogo al utilizado al empleado durante la congelación (anexo F). En la figura 5.8 se muestran las temperaturas a la que se ha que se ha fundido una determinada fracción de hielo. Por ejemplo, para la solución de CMC al 0.1 g/100 g de agua, se ha fundido una fracción de hielo de 0.2 ha una temperatura de 3.39 °C. Los intervalos de temperatura en que se lleva a cabo la disminución de las fracciones de hielo varían de acuerdo a las concentraciones de biopolímero.

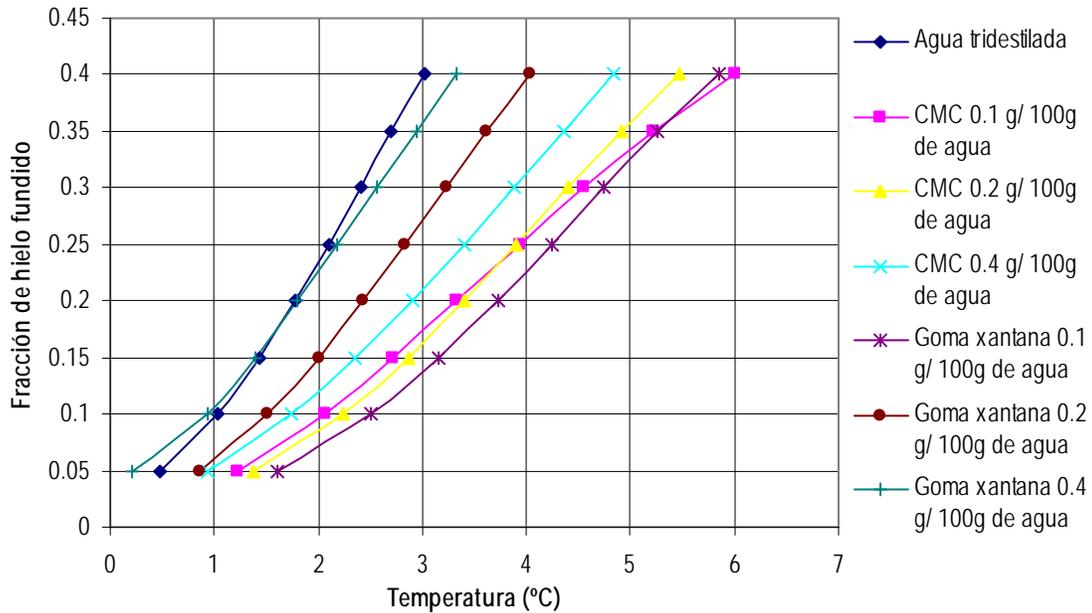


Figura 5.8. Fusión de una fracción relativa de hielo en agua tridestilada y soluciones de biopolímeros (de 0 a 0.4).

Se debe recordar que en la figura 5.8, los valores presentados de fracciones de hielo son relativos. Los intervalos de temperatura en los que se reduce la fracción de hielo de 0 a 0.4, se condensan en la tabla 5.7.

Los intervalos de temperatura para fundir los cristales de hielo son mayores en las soluciones que en el agua, debido a que los biopolímeros que interactúan con estos, representan una resistencia a la transferencia de calor hacia los cristales de hielo.

El incremento de los intervalos de temperatura en los que se reduce la concentración de hielo se atribuye a la interacción de las moléculas de biopolímero con las moléculas de hielo. El aumento de la concentración aumenta las interacciones entre las moléculas de biopolímero, disminuyendo el número de moléculas que interactúan con el hielo.

Tabla 5.7. Intervalos de temperatura necesarios de fusión de sistemas con una fracción másica de hielo de 0 a 0.4.

	ΔT (°C)						
	Agua tridestilada	CMC			Goma xantana		
Concentración (g/100 g de agua)	-	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4
Fracción de hielo							
0.4	0.90	2.23	1.56	0.94	1.61	0.86	0.91
0.35	1.46	3.06	2.42	1.75	2.51	1.52	1.64
0.3	1.86	3.72	3.04	2.37	3.17	2.01	2.11
0.25	2.20	4.33	3.58	2.91	3.73	2.44	2.51
0.2	2.52	4.94	4.08	3.41	4.25	2.85	2.90
0.15	2.82	5.55	4.58	3.90	4.75	3.24	3.27
0.1	3.12	6.22	5.09	4.37	5.27	3.63	3.65
0.05	3.44	7.00	5.65	4.86	5.87	4.04	4.05

5.4 CAPACIDAD CALORÍFICA ESPECÍFICA (C_p)

Los valores de C_p del agua ($3.44 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y del hielo ($1.71 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$) son menores a los reportados en la literatura (4.01 y $2.05 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectivamente) [33,38,31]. Las diferencias se atribuyen a los distintos métodos y equipos utilizados, así como a la composición del agua empleada en las distintas mediciones. La capacidad de absorción de calor del agua en estado líquido es mayor que en estado sólido debido al cambio estructural y esto se evidencia en los valores obtenidos.

Los valores promedio de C_p de las soluciones de biopolímeros están reportados en las figuras 5.9 y 5.10. El intervalo de temperaturas en el que se evaluó el valor promedio de C_p para el estado líquido fue de 5 a 20 °C.

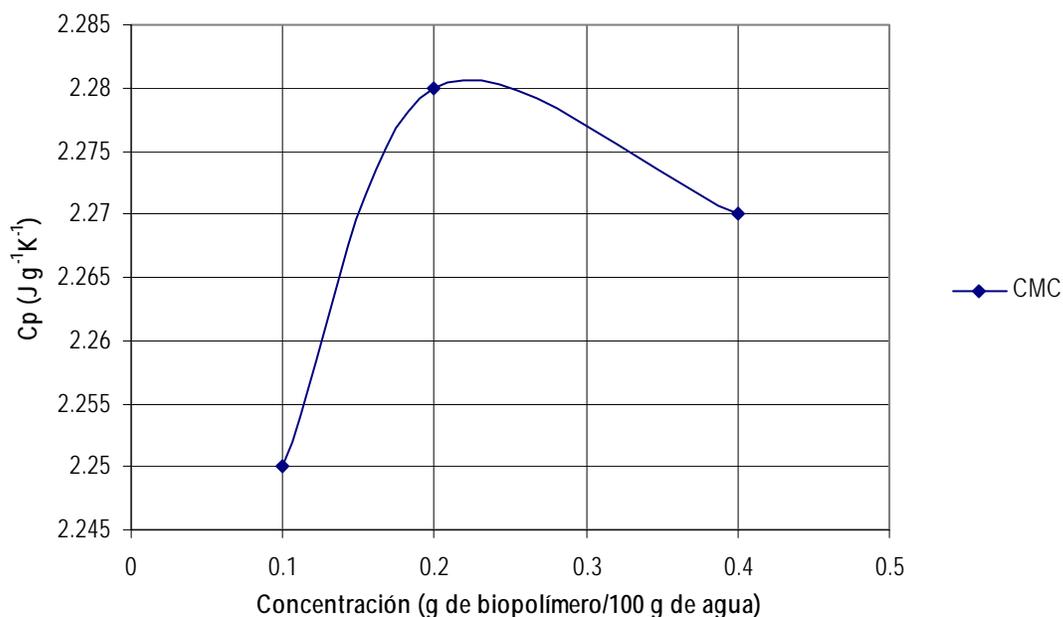


Figura 5.9. Gráfico C_p -concentración para soluciones de CMC.

Los valores de C_p de las soluciones son, en general, mas bajos que los del agua tridestilada; pero al aumentar la concentración existe también un incremento gradual de la capacidad

calorífica específica; incluso, la solución de goma xantana a una concentración de 0.4 g /100 g de agua, posee una capacidad calorífica específica mayor a la del agua. El C_p de la solución de CMC a una concentración de 0.4 g /100 g de agua, se atribuyó a las variaciones presentadas por el equipo al momento de inicial el experimento, que afectan el promedio de todo el intervalo de C_p a lo largo del temperaturas estudiadas.

En relación a lo anterior, Semmar et al [64] determinaron la capacidad calorífica específica de soluciones de CMC (a concentraciones máxicas de 1.8, 3.5 y 8.3 %) y Carbopol (concentraciones de 0.15, 0.3 y 1 %) mediante un calorímetro adiabático en el intervalo de temperaturas de 20 a 90 °C. Los resultados muestran incrementos de la capacidad calorífica específica hasta en un 8 % respecto a la del agua, efecto que se atribuye a las contribuciones energéticas de los polímeros al agua provenientes de un cambio en la entropía.

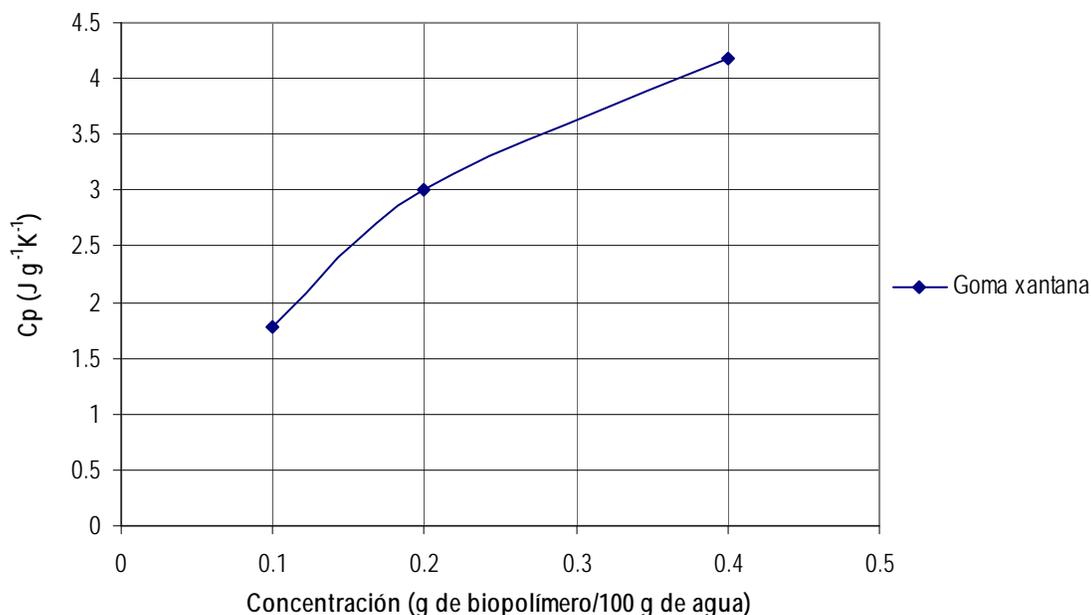


Figura 5.10. Figura 5.11. Gráfico C_p -concentración para soluciones de goma xantana.

Al agregarse un biopolímero, la restricción en la movilidad e interacción de las moléculas de agua por hidratación hidrofílica se refleja en una disminución de la cantidad de energía (reducción de C_p); no obstante, el aumento en la capacidad calorífica conforme a la concentración propone que la hidratación de los biopolímeros no es solamente por enlaces de hidrógeno que los grupos polares de los biopolímeros forman con el agua, sino que también existe una hidratación hidrofóbica en algunas zonas del biopolímero que producen un cambio negativo en la entropía cada vez que se incrementa la concentración que se refleja en aumentos a la capacidad calorífica.

La hidratación hidrofóbica es un fenómeno termodinámicamente desfavorable ($\Delta G > 0$), por lo que el agua tiende a generar una reducción de interacciones agua-biopolímero mediante la asociación de moléculas de biopolímero. Cuando la concentración de biopolímero aumenta, la formación de interacciones entre moléculas de biopolímero se facilita, disminuyendo la cantidad de agua asociada a las moléculas de biopolímero y generando un estado termodinámicamente favorable [41]. Esta disminución en la cantidad de agua asociada a las moléculas de biopolímero, es evidente al observar la cantidad de agua cristalizada en función de la concentración, algo que se puede constatar en las secciones 5.2.3 y 5.3.3.

5.5 CAMBIO NETO DE ENERGÍA

Los datos de entalpía obtenidos durante la cristalización de agua tridestilada y de soluciones de CMC y goma xantana se presentan en la figura 5.11 (ver anexos G y H), en la cual se condensan todas las características energéticas estudiadas previamente:

- La energía antes de la temperatura inicial de cristalización, cambia de manera más drástica conforme se incrementa el valor de C_p .
- La entalpía llega a valores menores al incrementarse la fracción de hielo y, de forma absoluta, los valores más altos de entalpía se obtienen en los sistemas en los que

congela la mayor parte del agua, hecho que se atribuye a la cantidad de energía liberada en forma de calor latente.

- Después de la temperatura inicial de cristalización, comienzan a existir pequeñas fracciones de hielo que se ven reflejadas en cambios en la cantidad de energía.
- Bajo la temperatura de equilibrio existe una reducción de energía en forma de calor sensible.

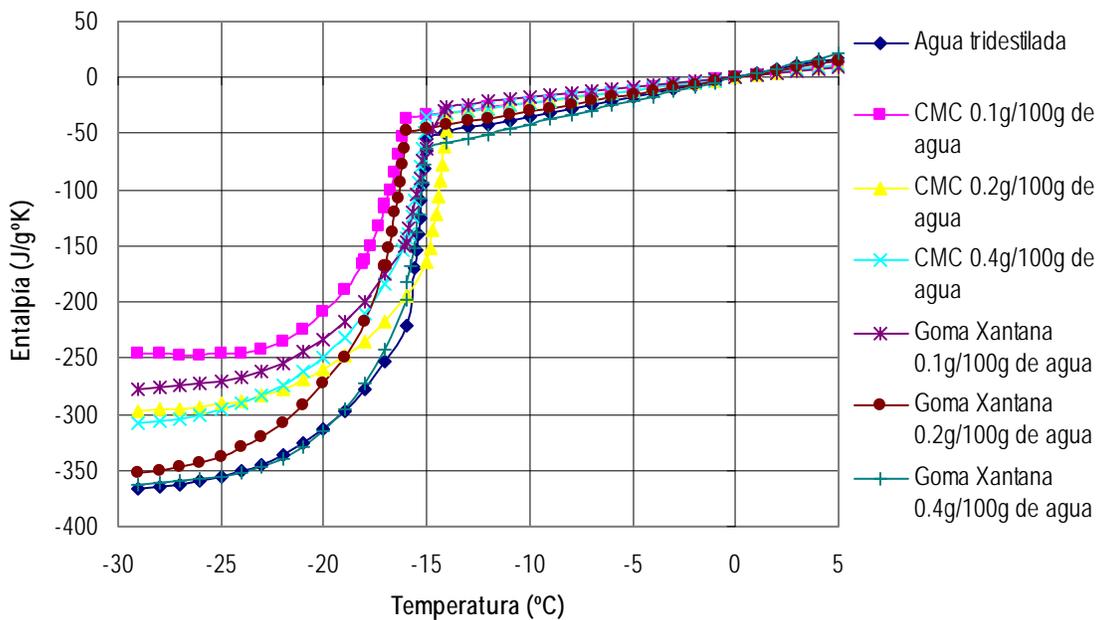


Figura 5.12. Gráfico entalpía-temperatura de agua y soluciones de biopolímeros durante el proceso de cristalización.

Por otra parte, los sistemas en lo que congela la mayor cantidad de agua (agua tridestilada y xantana 0.4 g/100 g de agua), alcanzan los valores de entalpía mas bajos.

Recordando que el beneficio principal del hielo fluido está en la cantidad de energía necesaria para llevar a cabo el cambio de estado, las diferencias entre los valores de energía

al inicio de la transición y en el momento en que se obtiene la fracción de hielo a la que el sistema es utilizado se sintetizan en las tablas 5.8, 5.9 y 5.10.

Tabla 5.8. Δh Necesario para generar sistemas con fracciones másicas de hielo de 0.05 a 0.4, durante el proceso de cristalización de agua tridestilada.

Fracción de hielo	Δh (J g^{-1})
0.4	-120.49
0.35	-105.75
0.3	-91.02
0.25	-76.28
0.2	-61.55
0.15	-46.82
0.1	-32.08
0.05	-17.35

La tabla 5.8 muestra la cantidad de energía Δh para generar sistemas con fracciones másicas de hielo de 0.05 a 0.4, a partir de agua tridestilada. La diferencia de entalpías se hizo mediante la sustracción de la entalpía correspondiente a la temperatura inicial de cristalización T_c , a la entalpía a una temperatura T , que corresponde a una fracción de hielo x , existente a esta temperatura.

Las tablas 5.9 y 5.10, muestran las cantidades de energía Δh necesarias para formar sistemas con fracciones másicas de hielo de 0.05 a 0.4 en soluciones de CMC y goma xantana.

Tabla 5.9. Δh Necesario para generar sistemas con fracciones máscas de hielo de 0.05 a 0.4, durante el proceso de cristalización de soluciones de CMC.

	0.1 g/100 g de agua	0.2 g/100 g de agua	0.4 g/100 g de agua
Fracción de hielo	Δh (J g⁻¹)	Δh (J g⁻¹)	Δh (J g⁻¹)
0.05	-16.04	-14.77	-14.78
0.1	-32.12	-29.56	-29.60
0.15	-48.26	-44.36	-44.43
0.2	-64.44	-59.17	-59.29
0.25	-80.68	-73.99	-74.18
0.3	-96.98	-88.82	-89.11
0.35	-113.35	-103.67	-104.09
0.4	-129.81	-118.55	-119.17

Tabla 5.10. Δh Necesario para generar sistemas con fracciones máscas de hielo de 0.05 a 0.4, durante el proceso de cristalización de soluciones de goma xantana

	0.1g/100g de agua	0.2g/100g de agua	0.4g/100g de agua
Fracción de hielo	Δh (J g⁻¹)	Δh (J g⁻¹)	Δh (J g⁻¹)
0.05	-18.38	-14.93	-15.10
0.1	-33.37	-29.83	-29.99
0.15	-48.15	-44.73	-44.90
0.2	-63.07	-59.69	-59.82
0.25	-77.97	-74.60	-74.76
0.3	-92.88	-89.46	-89.73
0.35	-107.80	-104.40	-104.75
0.4	-122.75	-119.36	-119.85

Tanto en las soluciones de CMC como en las de goma xantana, los valores Δh a concentraciones de 0.1 g/100 g de agua, son mayores en comparación con las dos concentraciones restantes debido a los intervalos de temperatura comparativamente amplios en los que toma lugar el proceso.

Es necesario señalar que para el caso exclusivo de la fusión, se tomó en cuenta las temperaturas de las fracciones relativas de hielo y la cantidad de calor latente correspondiente.

La figura 5.12 muestra la evolución de los valores de entalpía y su correspondencia con la temperatura.

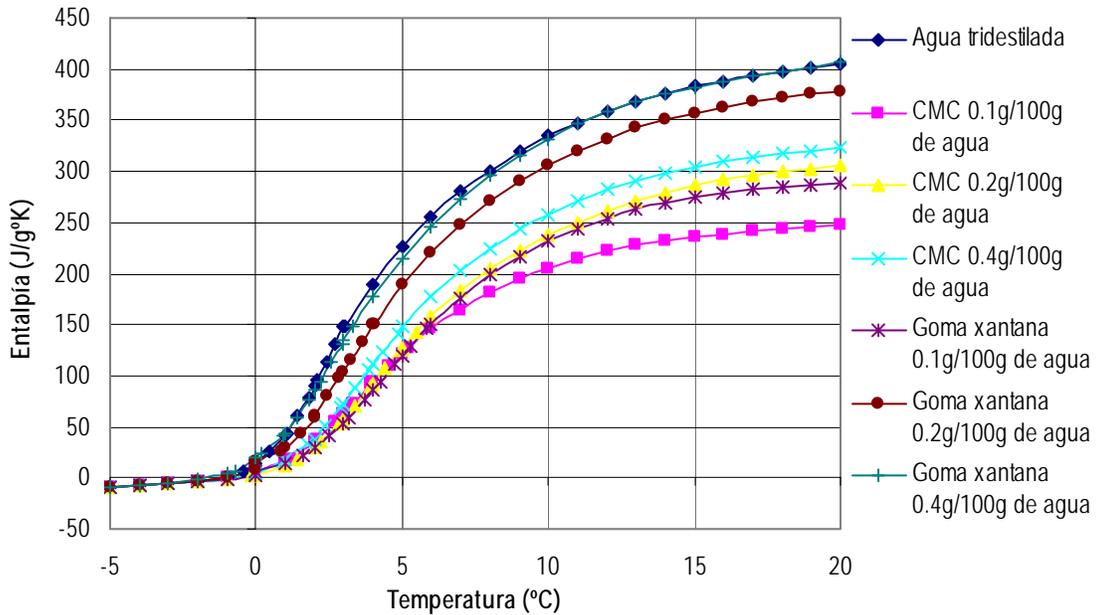


Figura 5.13. Gráfico entalpía-temperatura de agua y soluciones de biopolímeros durante el proceso de fusión.

Los valores totales de entalpía son mayores para los sistemas que contienen la mayor cantidad de agua cristalizada; sin embargo, la solución de goma xantana a una

concentración de 0.4 g/100 g de agua posee valores de entalpía similares a los el agua pura como efecto de un elevada capacidad calorífica proveniente de las interacciones hidrofóbicas.

La tabla 5.11 muestra los valores de Δh necesarios para fundir fracciones de hielo de 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3 y 0.4 en agua tridestilada. Se presenta, además, la fracción total de hielo que contiene el sistema.

En estas tablas se observa que los valores de Δh de fusión son más altos que los valores obtenidos durante el proceso de cristalización por la reducción en el calor latente de cristalización consecuencia de la baja temperatura inicial de cristalización.

Tabla 5.11. Δh Necesario para generar sistemas con fracciones máscas de hielo de 0 a 0.4, durante el proceso de fusión de agua tridestilada.

Fracción relativa de hielo fundido	Fracción total de hielo	Δh (J g⁻¹)
0.05	0.95	18.31
0.1	0.9	36.12
0.15	0.85	53.71
0.2	0.8	71.25
0.25	0.75	88.79
0.3	0.7	106.35
0.35	0.65	123.97
0.4	0.6	141.65

Tabla 5.12. Δh Necesario para generar sistemas con fracciones másicas de hielo de 0.05 a 0.4, durante el proceso de fusión de soluciones de CMC.

Fracción relativa de hielo fundido	0.1 g/100 g de agua		0.2 g/100 g de agua		0.4 g/100 g de agua	
	Fracción total de hielo	Δh (J g ⁻¹)	Fracción total de hielo	Δh (J g ⁻¹)	Fracción total de hielo	Δh (J g ⁻¹)
0.05	0.58	19.10	0.76	19.25	0.80	18.39
0.1	0.53	37.42	0.71	37.60	0.75	36.61
0.15	0.48	55.46	0.66	55.51	0.70	54.50
0.2	0.43	73.44	0.61	73.30	0.65	72.27
0.25	0.38	91.42	0.56	91.06	0.60	89.99
0.3	0.33	109.7	0.51	108.3	0.55	107.0
0.35	0.28	127.6	0.46	126.5	0.50	125.3
0.4	0.23	146.2	0.41	144.9	0.45	143.9

Tabla 5.13. Δh Necesario para generar sistemas con fracciones másicas de hielo de 0.05 a 0.4, durante el proceso de fusión de soluciones de goma xantana.

Fracción relativa de hielo fundido	0.1 g/100 g de agua		0.2 g/100 g de agua		0.4 g/100 g de agua	
	Fracción total de hielo	Δh (J g ⁻¹)	Fracción total de hielo	Δh (J g ⁻¹)	Fracción total de hielo	Δh (J g ⁻¹)
0.05	0.72	19.49	0.90	18.25	0.91	17.06
0.1	0.67	37.75	0.85	36.25	0.86	35.27
0.15	0.62	55.58	0.80	53.99	0.81	53.08
0.2	0.57	73.23	0.75	71.68	0.76	70.87
0.25	0.52	90.82	0.70	89.35	0.71	88.70
0.3	0.47	108.38	0.65	107.06	0.66	106.60
0.35	0.42	125.97	0.60	124.81	0.61	124.61
0.4	0.37	143.69	0.55	142.63	0.56	142.74

Las tablas 5.12 y 5.13 exponen las cantidades de energía absorbidas al fundir sistemas hielo líquido generados a partir de soluciones de biopolímeros que contienen concentraciones de hielo que fluctúan entre 0.05 y 0.4. La primera columna indica la cantidad de hielo que se ha fundido, mientras que la concentración total de hielo es la concentración de hielo que el sistema posee después de una fusión parcial.

Como en el caso del agua tridestilada, la cantidad de energía para fundir una fracción de hielo es mayor que para generar la misma fracción de hielo. El calor latente de fusión influye en gran medida a esta diferencia ya que durante la cristalización el calor latente presentó una disminución como efecto de la reducción de la temperatura del sistema por debajo de la temperatura inicial de congelación.

Por otra parte, la fusión toma lugar en un intervalo de temperaturas más amplio que la formación de cristales, hecho que se refleja en la influencia del calor sensible sobre el Δh total.

Las soluciones de más baja concentración (0.1 g/100 g de agua), necesitan de una mayor cantidad de energía como consecuencia del intervalo de temperaturas de fusión sobre el calor sensible (ver figura 5.8).

Como en el caso de la cristalización, no existen diferencias notorias (0.9 %) entre los valores Δh para fundir las distintas fracciones de hielo entre las soluciones de biopolímero. Al comparar las soluciones con el agua, la diferencia de Δh con las soluciones de biopolímeros representa un 4% en promedio.

5.6 CAPACIDAD CALORÍFICA APARENTE

Como se ha mencionado anteriormente, los fluidos refrigerantes bifásicos poseen dos capacidades caloríficas: la capacidad calorífica específica y la capacidad calorífica aparente, $C_{p,app}$, cuyo análisis se presenta en esta sección, puesto que es necesario el previo

conocimiento de algunas características como la capacidad calorífica específica de la solución y las entalpías de la fase sólida y líquida durante la transición de fase. Los resultados se presentan en las figuras 5.13 y 5.14.

En el proceso de cristalización (figura 5.13), no se presenta los valores infinitos de C_p que los modelos de la termodinámica clásica describen; sino que existe una discontinuidad de los valores de $C_{p,app}$ al inicio de la congelación y descienden a medida que avanza el proceso. La discontinuidad de C_p debe obedecer a la repentina formación y crecimiento de núcleos de cristales a partir de un estado metaestable (subenfriado). El descenso del $C_{p,app}$ después de la transición de fase, obedece al cambio en la tasa de formación de hielo con relación al cambio de la temperatura, dx_i/dT .

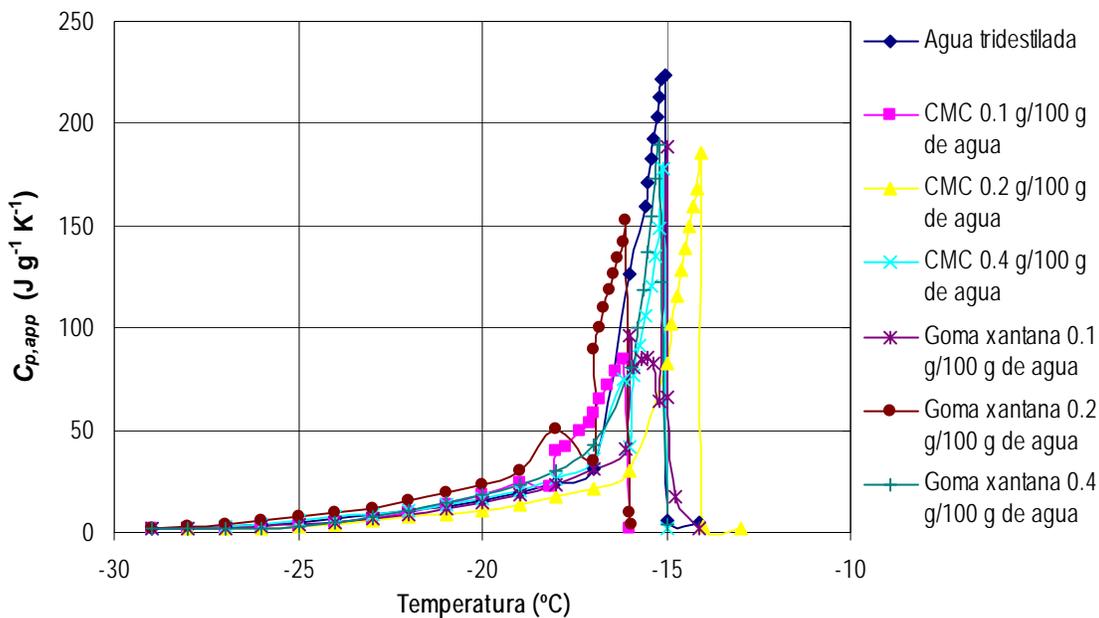


Figura 5.14. $C_{p,app}$ de agua tridestilada y soluciones de biopolímero durante el proceso de cristalización.

La tendencia de los gráficos es muy similar a los encontrados por algunos de los autores que han estudiado las características energéticas del hielo fluido [33,35,36].

Durante la fusión (figura 5.14), el $C_{p,app}$ no cambia de manera tan drástica como durante el proceso previo, aspecto que sugiere que la fusión se lleva a cabo en un solo paso, que es el de la separación o distanciamiento de las moléculas de agua conforme se agrega energía. Se alcanza un valor máximo justo cuando se alcanza el valor máximo en la tasa de eliminación de cristales de hielo.

Al comparar los gráficos de $C_{p,app}$ durante la cristalización y la fusión, se observan diferencias no solo en las tendencias, sino también en los valores correspondientes a cada fracción de hielo.

En la figura 5.15, se observa que los valores disminuyen conforme aumenta la fracción de hielo. Los valores más bajos se obtienen con las concentraciones de 0.1 g / 100 g de agua, por el efecto de la reducción de la temperatura inicial de cristalización que se presenta a esta concentración: los intervalos de temperatura de formación de una fracción de hielo aumentan.

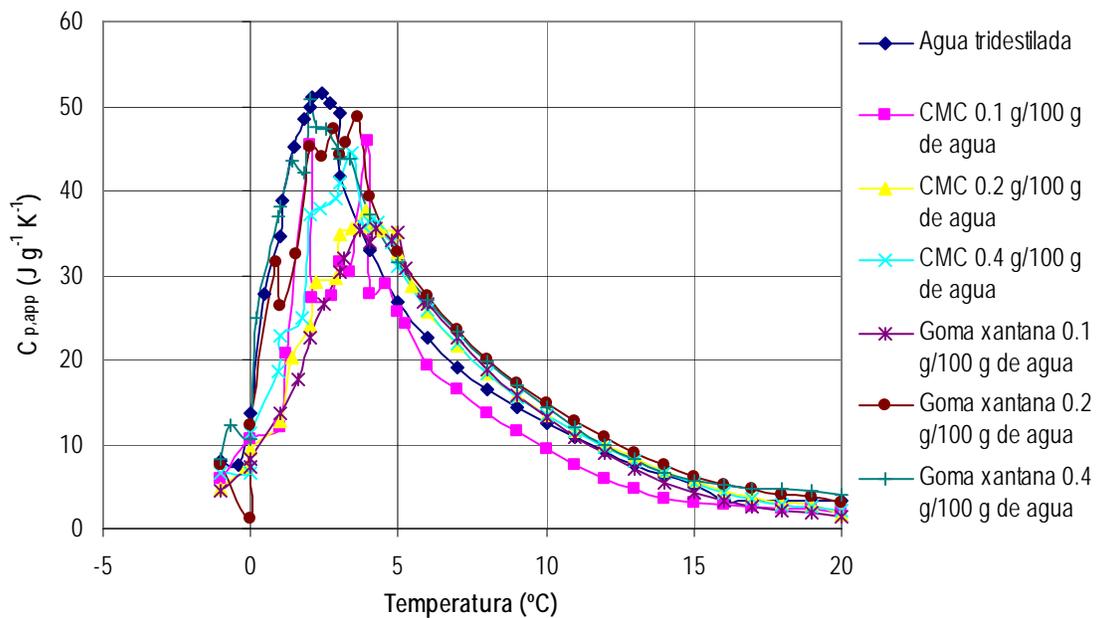


Figura 5.15. $C_{p,app}$ de agua tridestilada y soluciones de biopolímero durante el proceso de fusión.

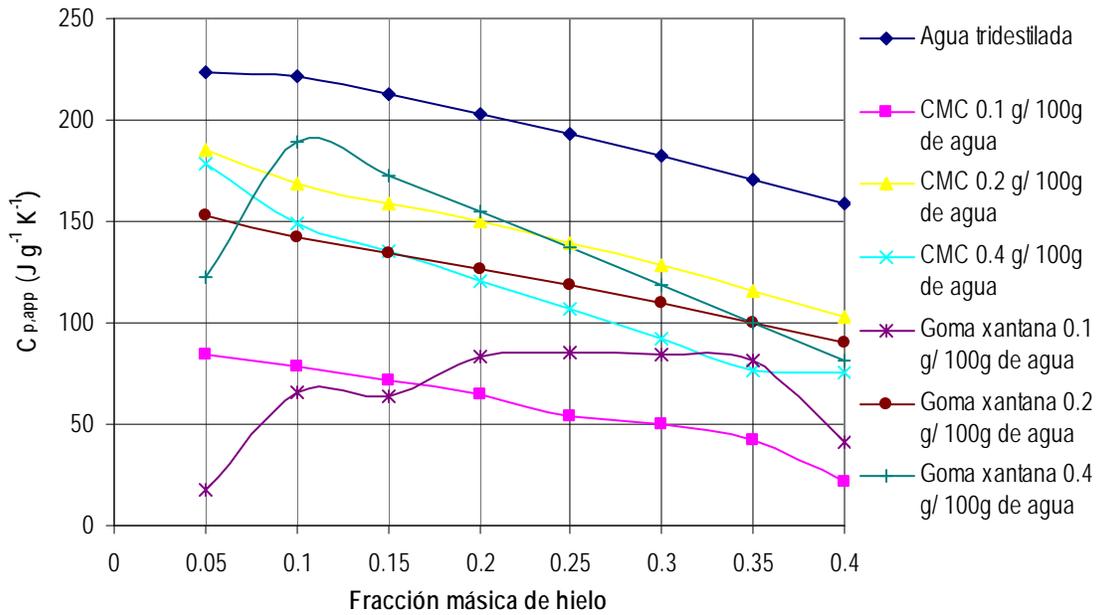


Figura 5.16. $C_{p,app}$ vs. Fracción máscica de hielo de hielo fluido durante el proceso de cristalización.

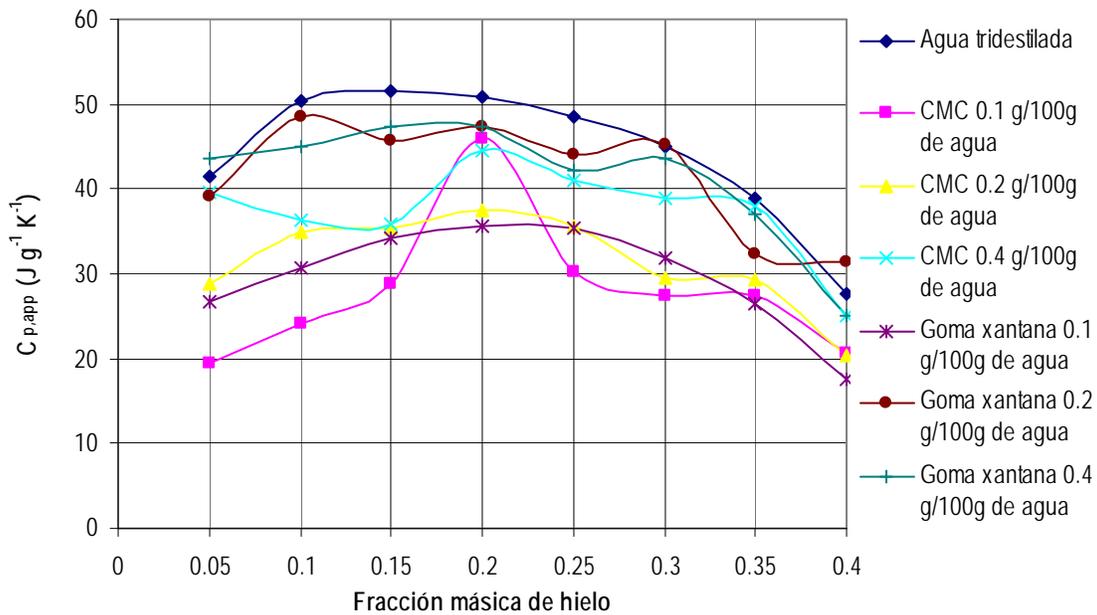


Figura 5.17. $C_{p,app}$ vs. Fracción máscica de hielo de hielo fluido durante el proceso de fusión.

En la figura 5.16, se presentan los datos de $C_{p,app}$ para reducciones de fracciones de hielo de 0.4 a 0.05. No existe una tendencia lineal bien definida, sino que los valores suben alcanzando un nivel máximo a una fracción de hielo de 0.2. Esta tendencia es consecuencia de que el $C_{p,app}$ de un sistema agua hielo que esta en fusión, depende del termino dx_i/dT , es decir, está en función de la cantidad de hielo que se funda en un intervalo de temperaturas, algo que, en un sistema agua-hielo, está en función de aspectos como la buena distribución de los cristales de hielo, el diámetro de estos y de la velocidad de calentamiento del sistema en su conjunto.

La adecuada distribución de los cristales de hielo y el diámetro, se pueden englobar en el área de transferencia de calor, poniendo el $C_{p,app}$ en función de esta variable.

C O N C L U S I O N E S

Al estudiar soluciones de biopolímeros con la técnica de análisis MDSC, se logró inferir en las principales características termodinámicas del hielo fluido: la temperatura inicial de transición (T_c ó T_{eq}), fracción de hielo, entalpía, capacidad calorífica específica y capacidad calorífica aparente. Esto puede constatarse con los diversos gráficos y tablas de comportamientos semejantes a cartas presentadas en la literatura especializada.

El estudio de la viabilidad de aplicación de soluciones de biopolímeros como generadoras de hielo fluido, se concluye que:

- A concentraciones bajas (0.1 g / 100 g de agua) retardan la formación del hielo, lo que permitiría que los generadores de hielo fluido trabajen en un amplio rango de temperaturas. De igual manera, el proceso de fusión de cristales de hielo toma lugar en un intervalo más amplio de temperaturas con la presencia de estos compuestos.
- Al no reducir la temperatura inicial de cristalización del agua, su uso se limita solamente a aplicaciones en donde no se requieren temperaturas bajo cero.
- Entre los dos biopolímeros estudiados como elementos potencialmente útiles para generar hielo fluido, es la CMC, pues no obstante que las características energéticas son muy similares a las de la goma xantana, las viscosidades de las soluciones son menores.
- La viabilidad estos biopolímeros como aditivos para la generación de hielo fluido puede mejorarse agregando sales o solutos orgánicos de bajo peso molecular compatibles con los biopolímeros, para disminuir la viscosidad de las soluciones, además de que estos solutos pueden ser usados para abatir el punto inicial de cristalización del agua.

Por otra parte, en esta tesis se revisaron aspectos que refieren la termodinámica de equilibrio; así pues, fueron estudiados los cambios energéticos y estructurales derivados de la alteración de una condición del sistema, de manera concreta, de la temperatura.

Lo anterior, da la pauta a seguir en investigaciones futuras, en las que se deberá poner énfasis en analizar lo que sucede con un sistema en estado isotérmico o cuasi-isotérmico, a través de un intervalo de tiempo (termodinámica de no equilibrio), pues esto permitiría inferir sobre los acontecimientos estructurales en un sistema sólido-liquido que se encuentra a una temperatura constante y que no sufre alteraciones en la proporción de sus componentes; de manera concreta, en hielo fluido que se transporta en una tubería aislada o que se almacena en un tanque aislado.

Para trabajos posteriores y de manera técnica, se recomienda una determinación previa de velocidades de enfriamiento para evitar la existencia de sistemas enfriados por debajo de la temperatura de equilibrio. Esta se puede hacer mediante métodos registrados en la literatura especializada o de manera empírica.

El análisis realizado puede trasladarse a diversas soluciones generadoras de hielo fluido y a sistemas empleados en el transporte de energía.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Molina M. and Rowland S. The CFC-ozone puzzle: environmental science in the global arena. 1st National Conference on Science, Policy and the Environment. U. S. A.; 2000.
- [2] U. N. Montreal Protocol, Canada; 1987.
- [3] U. N. Kyoto Protocol to the United Nations framework convention on climate change, Japan; 1998.
- [4] Yves T., Claude M. Tecnología de las hortalizas. Zaragoza, España: Editorial Acribia; 2002.
- [5] Ure, Z. Slurry ice based cooling system. IIR 20th International Conference on Refrigeration into the Third Millenium, Sidney, Australia; 19-24 September, 1999.
- [6] Egolf P. W. and Kauffeld M. From physical properties of ice slurries to industrial ice slurry applications. International Journal of Refrigeration 2005; 28; 4-12.
- [7] Kirby N. (Paul Muller Company). Ice slurry generator. Presented at the IDEA Conference, San Antonio, Texas; June, 1998.
- [8] Hägg C. Ice slurry as secondary fluid in refrigeration systems. Fundamentals and applications in supermarkets. Licentiate Thesis. Royal Institute of Technology, KTH, Stockholm, Sweden; 2005.
- [9] EPS Ltd. http://www.epsltd.co.uk/Slurryice_manual.pdf (acceso en 2007).
- [10] Melinder Å. Thermophysical properties of aqueous solutions used as secondary working fluids. Doctoral Thesis. Royal Institute of Technology, KTH, Stockholm, Sweden; 2007.
- [11] Grandum S., Yabe A., Tanaka M., Takemura F., Nakagomi K. Characteristics of ice slurry containing antifreeze protein for ice storage applications. Journal of Thermophysics and Heat Transfer 1997; 11; 461-466.
- [12] Grandum S., Yabe A., Nakagomi K., Tanaka M., Takemura F., Kobayashi Y., Frivik P. E. Analysis of ice crystal growth for a crystal surface containing adsorbed antifreeze proteins. Journal of Crystal Growth 1999; 205; 328-390.

- [13] Fikiin K.A., Fikiin A.G. Individual quick freezing of foods by hydrofluidisation and pumpable ice slurries. AIRAH Journal 2001; 55; 15-18.
- [14] Ure Z. Slurry ice based food chilling applications. IIR 20th International Conference on Refrigeration into the Third Millennium, Sidney, Australia; September 19-24, 1999.
- [15] Imeson A. Thickening and Gelling Agents for Food 2nd Edition. U. K.: Chapman & Hall; 1997.
- [16] Glicksman M. Food Hydrocolloids Volume I. U.S.A.: CRC Press; 1980.
- [17] Nussinovitch A. Hydrocolloids Application. Gum Technology in the Food and other Industries. London, U. K.: Blackie Academic and Professional Chapman and Hall; 1997.
- [18] Stamatiou E., Meewisse J. W., Kawaji M. Ice slurry generation involving moving parts. International Journal of Refrigeration 2005; 28; 60–72.
- [19] Guilpart J., Stamatiou E., Fournasion L. The control of ice slurry systems: an overview. International Journal of Refrigeration 2005; 28; 98-107.
- [20] Wang M. J., Goldstein V. Ice slurry based thermal storage technology. IEA 17th expert Meeting and Work Shop, Beijing, China; October 11-12, 2004.
- [21] Bellas I. Present and future applications of ice slurries. International Journal of Refrigeration 2005; 18; 1–7.
- [22] Davies T.W. Slurry ice as a heat transfer fluid whit a large number of application domains. International Journal of Refrigeration 2004.
- [23] Gladis S. Ice slurry thermal energy storage for cheese process cooling. Part 2, ASHRAE Transactions 1999; p. 725-729.
- [24] Fikkin K. Novelties of food freezing research and beyond. Technical University of Sofia, Bulgaria; July, 2003.
- [25] Fikiin K., Tsvetkov O., Laptev Yu., Fikiin A., Kolodyaznaya V. Thermophysical and Engineering Issues of the Immersion-Freezing of Fruits in Ice Slurries Based on Sugar-Ethanol Aqueous Solutions. Third IIR Workshop on ice slurry, Lucerne, France; 2001; p. 147-154.
- [26] Vuaornoz D., sari O., Egolf P. W., Liardo h. Ultrasonic velocity profiler UVP-XW for ice slurry for characterization. Third International Symposium on Ultrasonic

- Doppler Methods for Fluid Mechanics and Fluid Engineering EPFL, Lausanne, Switzerland; 9-11 September, 2002. p. 91-96.
- [27] Kitanovski A., Poredos A. Concentration distribution and viscosity of ice slurry in heterogeneous flow. *International Journal of Refrigeration* 2005; 20; 827-835.
- [28] Nørgaard E., Sørensen T. A., Hansen T. M., Kauffeld M. Performance of components of ice slurry systems: pumps, plate heat exchanger and fittings. *International Journal of Refrigeration* 2005; 28; 83-91.
- [29] Ríos-Rojas C. Etude des propriétés de transferts thermiques des coulis de glace stabilisée. Doctorale Thèse. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France; 2005.
- [30] Egolf P. W., Kitanovski a., Ata-Caesar D., Stamatou E., Kawaji M., Bederrecats J. P., Strub F. Thermodynamics and heat transfer of ice slurries. *International Journal of Refrigeration* 2005; 28; 51-59.
- [31] Martínez Navarrete N. *Termodinámica y Cinética de Sistemas Alimento Entorno*. Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia Servicio de Publicaciones; 1998.
- [32] Ayel V., Lottin O., Popa E., Peerhossaini. Using undercooling to measure the freezing point of aqueous solutions. *International Journal of Thermal Sciences* 2005; 44; 11-20.
- [33] Melinder A. Using property values of aqueous solutions and ice to estimate ice concentrations and enthalpies of ice slurries. *International Journal of Refrigeration* 2005; 28; 1-7.
- [34] Lottin O., Epiard C. Dependence of the thermodynamic properties of ice slurries on the characteristics of marketed antifreezes. *International Journal of Refrigeration* 2001; 24; 455-467.
- [35] Lottin O, Ayel V., Peerhossani H. Ice slurries phase transition thermodynamics: relations for determining concentration-temperature domains of application. *International Journal of Refrigeration* 2004; 27; 520-528.
- [36] Meewisse J. W., Ferreira Infante C. A. Freezing point depression of various ice slurries. IIF/IIR Commission B1, Paderborn, Germany; 2001.
- [37] Atkins P. W. *Physical chemistry* 5th Edition. Oxford, U. K. Oxford Press; 1994.

- [38] Heldman D. Food process engineering 2nd Edition. U.S.A.: AVI Publishing; 1984.
- [39] E. Stamatioua, J.W. Meewisse, M. Kawaji. Ice slurry generation involving moving parts. *International Journal of Refrigeration* 2005; 28; 60–72.
- [40] Levespiel O. Fundamentos de termodinámica. México: Prentice Hall; 1996.
- [41] Fennema O. Química de alimentos, Segunda Edición. Zaragoza, España: Acribia; 2000.
- [42] Hatakeyama T., Quinn F.X. Thermal analysis: fundamentals and applications to the polymer science 2nd Edition. West Sussex, England: John Wiley and Sons; 1999.
- [43] Wunderlich, B. Thermal analysis. Tennessee, U. S. A.: Academic Press INC; 1990.
- [44] TA Instruments. The top ten tips for optimizing experiments and producing superior data. Training Seminar 2005.
- [45] Rasmussen P. Have et al. Aqueous solutions of proline and NaCl studied by differential scanning calorimetry at subzero temperatures. *Thermochimica Acta* 1997; 303; 23-30.
- [46] Melinder Å. Enthalpy-phase diagrams of aqueous solutions for slurry applications. Fifth IIR Workshop on Ice Slurries, Stockholm, Sweden; 2002.
- [47] Budiaman, E.R., Fennema O. Linear rate of water crystallization as influenced by temperature of hydrocolloid suspensions. *Journal of Dairy Science* 1987; 70; 534-546.
- [48] Hagiwara T., Hartel W. Effect of sweetener, stabilizer, and storage temperature on ice recrystallization in ice cream. *Journal of Dairy Science* 1996; 79, 735-744.
- [49] Ribeiro J. P., Strub M., Bedecarrats J. P., Strub F., Dumas J. P., Thermal and dynamic study of water crystallization at the supercooling breakdown. *Journal of Electron Devices* 2006; 4; 97-100.
- [50] Wolfe J., Bryant G., Koster K. L. What is “unfreezable water”, how unfreezable is it and how much is there? *CryoLetters* 2002; 23; 157-165.
- [51] Fennema, O. Water activity at subfreezing temperatures. In *Water activity influences on food quality*. New York: Academic Press; 1974. p. 713–732.
- [52] Teraoka Y., Saito A., Okawa S. Ice crystal growth in a supercooled solution. *International Journal of refrigeration* 2002; 25; 218-225.

- [53] Inada T., Yabe A., Grandum S, Saito T. Control of molecular-level ice crystallization using antifreeze protein and silane coupling agent. *Materials Science and Engineering* 2000; 292; 149-154.
- [54] Yoshida H., Hatakeyama T. and Hatakeyama H. Characterization of water in polysaccharide hydrogels by DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 1993; 20, 483-489.
- [55] Frommer M. A. and Lancet D. Freezing and nonfreezing water in cellulose acetate membranes. *Journal of Applied Polymer Sciences* 1971; 16; 1295-1303.
- [56] Goff H. D., Caldwell K. B. and Stanley, D. W. The influence of Polysaccharides on the glass transition in frozen sucrose solutions and ice cream. *Journal of Dairy Science* 1993; 76; 1368-1277.
- [57] Xue, J. Thermal and rheological properties of batter system. Ph. Doctor Thesis. McGill University, Canada; 2007.
- [58] Chung H. J., Woo K. S., Lim S. T. Glass transition and enthalpy relaxation of cross linked corn starches. *Carbohydrate Polymers* 2004; 55; 9-15.
- [59] Yoshida H., Hatakeyama T. and Hatakeyama H. Crystallization of water in the xanthan-water system. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 1993; 4; 543-547.
- [60] Topgaard D. Soderman, O. Self diffusion on non-freezing water in porous carbohydrate polymer system studied with nuclear magnetic resonance. *Biophysical Journal* 2002; 83; 3596-3606.
- [61] Jamieson A. M., Southwick J. G. and Blackwell J. Dynamical behavior of xanthan polysaccharide in solution. *Journal of Polymer Science: Polymer physics edition* 1983; 20; 1515-1524.
- [62] Pronk P., Infante Ferreira C. A. and Witkamp G. J. Melting of ice slurry in a tube-in-tube heat transfer coil. *Proceedings of the 6th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Glasgow, U.K.; 2004.*
- [63] Aoyama S., Inaba H. Melting Characteristics of ice slurry by warm air bubbling. *International Journal of Thermal Science* 2001; 40; 724-737.
- [64] Semmar N., Tanguier J. L., Rigo M. O. Specific heat of carboxymethylcellulose and Carbopol aqueous solutions. *Thermochimica Acta* 2003; 402; 225-235.

A N E X O S

ANEXO A. TABLA PARA SELECCIONAR AMPLITUD DE MODULACIÓN DE TEMPERATURA (TA INSTRUMENTS, 2005)

Velocidad de calentamiento (°C/minuto)	Periodo (s)						
	40	50	60	70	80	90	100
0.1	0.011	0.013	0.016	0.019	0.021	0.024	0.027
0.2	0.021	0.027	0.032	0.037	0.042	0.048	0.053
0.5	0.053	0.066	0.080	0.093	0.106	0.119	0.133
1.0	0.106	0.133	0.159	0.186	0.212	0.239	0.265
2.0	0.212	0.265	0.318	0.371	0.424	0.477	0.531
5.0	0.531	0.663	0.796	0.928	1.061	1.194	1.326

ANEXO B. CARACTERÍSTICAS DE CMC EMPLEADA (NUTRER S. A.)

Determinación	Resultado
Humedad (%)	6.4
Viscosidad, (mPa s)	10,600
pH	6.7
Pureza, (%)	99.5
Grado de sustitución, (mol c ⁻⁶)	0.65

**ANEXO C. CARACTERÍSTICAS DE LA GOMA XANTANA EMPLEADA
(NUTRER S. A.)**

Descripción	Resultados
Viscosidad (cps)	1560
Humedad (%)	10.46
Ácido Pirúvico (%)	3.7
pH	6.37
Metales pesados (mg kg ⁻¹)	< 20
Cenizas (%)	7.62

ANEXO D. COMPOSICIÓN DEL AGUA UTILIZADA EN LA ELABORACIÓN DE SOLUCIONES DE BIOPOLÍMEROS

Componente	Contenido
Sodio	5mg
Energía	0 kJ
Proteínas	0g
Grasas	0g
Carbohidratos	0g

ANEXO E. COEFICIENTES DE ECUACIONES POLINOMIALES EMPLEADAS EN LA CORRELACIÓN DE DATOS FRACCIÓN MÁSCA DE HIELO-TEMPERATURA EN EL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN

Sistema	x^5	x^4	x^3	x^2	x	Constante	R ²	Intervalo de temperaturas analizado (°C).
Agua tridestilada	-0.0018	-0.0164	-6.0745	-112.29	-1035.7	-3813.4	0.9997	-14 -- -24
CMC 0.1 g/100 g de agua	-0.00003	-0.0033	-0.1477	-3.2961	-36.878	-165.35	0.9999	-16 -- -24
CMC 0.2 g/100 g de agua	-0.0004	-0.366	-1.3638	-25.28	-233.49	859.34	0.9983	-14 -- -22
CMC 0.4 g/100 g de agua	-	-0.0013	-0.1041	-3.0246	-39.053	-188.69	0.9987	-15 -- -22
Goma xantana 0.1 g/100 g de agua	-	-	0.0586	-12.641	40.633	207.13	1	-14 -- -18
Goma xantana 0.2 g/100 g de agua	-0.0002	-0.0215	-0.895	-18.615	-193.32	-801.9	0.9999	-16 -- -24
Goma xantana 0.4 g/100 g de agua	-0.0002	-0.022	-0.8869	-17.813	-178.31	-74.49	0.9987	-15 -- -24

ANEXO F. COEFICIENTES DE ECUACIONES POLINOMIALES EMPLEADAS EN LA CORRELACIÓN DE DATOS FRACCIÓN MÁSCICA DE HIELO-TEMPERATURA EN EL PROCESO DE FUSIÓN

Sistema	x^5	x^4	x^3	x^2	x	Constante	R ²	Intervalo de temperaturas analizado (°C).
Agua tridestilada	-0.02083	0.619	-6.6934	28.782	-0.8943	0.179	0.9999	0 – 10
CMC 0.1 g/100 g de agua	-	0.0354	-1.0893	8.9442	-0.8803	6.1583	0.9998	0 – 8
CMC 0.2 g/100 g de agua	-	-	-0.09097	11.138	-11.944	14.33	1	0 – 8
CMC 0.4 g/100 g de agua	-	0.1016	-2.0046	11.528	10.058	17.885	1	0 – 10
Goma xantana 0.1 g/100 g de agua	-	-0.1233	0.9887	1.5769	3.8538	3.1147	1	0 – 8
Goma xantana 0.2 g/100 g de agua	0.0109	-0.0969	-1.0972	13.041	0.1511	8.0437	0.9999	0 – 10
Goma xantana 0.4 g/100 g de agua	-0.0123	0.3806	4.3402	19.883	4.8721	14.872	1	0 – 10

ANEXO G. EJEMPLO DE SECUENCIA DE CÁLCULO DE VALORES DE ENTALPÍA (AGUA TRIDESTILADA A -20°C)

1) La entalpía del sistema antes de iniciar la congelación, h_0 , utilizando la ecuación (4.3).

$$h_0 = 3.44 J g^{-1} K^{-1} (-14.12^\circ C - 0^\circ C)$$

$$h_0 = -48.49 J g^{-1} K^{-1}$$

2) La entalpía del líquido en presencia de hielo y considerando la fracción másica del líquido es:

$$h_1 = 3.44 J g^{-1} K^{-1} [-20^\circ C - (-14.12^\circ C)] (0.134)$$

$$h_1 = -2.78$$

3) La entalpía de hielo multiplicada por la fracción existente:

$$h_i = 1.75 J g^{-1} K^{-1} [-20^\circ C - (-14.12^\circ C)] (0.865)$$

$$h_i = -9.08 J g^{-1} K^{-1}$$

4) La cantidad de calor latente liberado en relación en ese instante, tomando en cuenta la ecuación (5.4), es:

$$L_C(T) = (-292.1 J g^{-1} K^{-1}) (0.865)$$

$$L_C(T) = -252.7 J g^{-1} K^{-1}$$

5) La entalpía que el sistema posee a -20 °C y es:

$$h_{is,C}(x_i, T) = [-48.49 + (-2.78 - 9.08 - 252.7)] J g^{-1}$$

$$h_{is,C}(x_i, T) = -312.68 J g^{-1}$$

ANEXO H. CALOR LATENTE, FRACCIÓN DE HIELO, FRACCIÓN DE LÍQUIDO Y ENTALPÍA DE AGUA TRIDESTILADA DURANTE EL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN EN MDSC

T (°C)	L_C (J g⁻¹)	Fracción de hielo	Fracción de líquido	$h_l x_l$ (J g⁻¹)	$h_l x_l$ (J g⁻¹)	$h_{is,C}$ (J g⁻¹)
-29	-292.1	1	0	-26.25	0	-366.46861
-28	-292	0.9996577	0.0003423	-24.4916125	-0.016487504	-364.62671
-27	-291.7	0.9986306	0.0013694	-22.7188463	-0.061239302	-362.5987
-26	-290.7	0.9952071	0.0047929	-20.8993495	-0.197850051	-359.915816
-25	-288.6	0.9880178	0.0119822	-19.0193427	-0.453406368	-356.19136
-24	-285.2	0.9763780	0.0236220	-17.0866142	-0.812598425	-351.2178
-23	-280	0.9585758	0.0414242	-15.0975693	-1.282492297	-344.4986
-22	-273.1	0.9349538	0.0650462	-13.089353	-1.790071893	-336.09804
-21	-264.2	0.9044848	0.0955152	-11.0799384	-2.300006847	-325.69856
-20	-252.7	0.8651147	0.1348853	-9.08370421	-2.784032865	-312.68635
-19	-238.2	0.8154742	0.1845258	-7.13539884	-3.173844574	-296.62785
-18	-220.3	0.7541938	0.2458062	-5.27935638	-3.382293735	-277.08026
-17	-197.9	0.6775077	0.3224923	-3.55691544	-3.328120507	-252.90365
-16	-168	0.5751455	0.4248545	-2.01300924	-2.922998973	-221.05462
-15.5931	-116.8	0.4	0.6	-1.03117	-3.0404784	-168.99026
-15.501	-102.2	0.35	0.65	-0.8458625	-3.087916	-154.25239
-15.4153	-87.6	0.3	0.7	-0.6800325	-3.1190824	-139.51773
-15.335	-73	0.25	0.75	-0.5315625	-3.1347	-124.78487
-15.259	-58.4	0.2	0.8	-0.39865	-3.134528	-110.05179
-15.1868	-43.8	0.15	0.85	-0.280035	-3.1193232	-95.317974
-15.1179	-29.2	0.1	0.9	-0.1746325	-3.0894984	-80.582747
-15.0518	-14.6	0.05	0.95	-0.0815325	-3.0451224	-65.845271
-15	-3.08	0.0105443	0.9894557	-0.01845258	-3.403727491	-54.620796

ANEXO H (CONTINUACIÓN)

T (°C)	L_C (J g ⁻¹)	Fracción de hielo	Fracción de líquido	$h_i x_i$ (J g ⁻¹)	$h_1 x_1$ (J g ⁻¹)	$h_{is,C}$ (J g ⁻¹)
-14.12 ¹	-0.465	0.0015919	0.9984081	-0.0003343	-48.495475	-48.495475**
-14	-0.251	0.0008593	0.9991407	0	-48.11861636	-48.11861636
-13	-0.05353	0.0001833	0.9998167	0.0003207	-44.71180465	-44.71180465
-12	0	0	1	0	-41.28	-41.28
-11	0	0	1	0	-37.84	-37.84
-10	0	0	1	0	-34.4	-34.4
-9	0	0	1	0	-30.96	-30.96
-8	0	0	1	0	-27.52	-27.52
-7	0	0	1	0	-24.08	-24.08
-6	0	0	1	0	-20.64	-20.64
-5	0	0	1	0	-17.2	-17.2
-4	0	0	1	0	-13.76	-13.76
-3	0	0	1	0	-10.32	-10.32
-2	0	0	1	0	-6.88	-6.88
-1	0	0	1	0	-3.44	-3.44
0	0	0	1	0	0	0
1	0	0	1	0	3.44	3.44
2	0	0	1	0	6.88	6.88
3	0	0	1	0	10.32	10.32
4	0	0	1	0	13.76	13.76

¹ Temperatura inicial de cristalización.

** h_0