



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**DESARROLLO DE UN LIOFILIZADOR SIMPLE
PARA ESTUDIOS DEL PROCESO FÍSICO DE
SECADO AL VACÍO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

P R E S E N T A:

VICTORIA PAMELA SILVA DOMÍNGUEZ



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

**TUTOR
FIS. HÉCTOR DE JESÚS CRUZ-MANJARREZ
FLORES-ALONSO**

2011



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.

Hoja de datos del jurado

1. Datos del alumno	1. Datos del alumno
Apellido paterno	Silva
Apellido materno	Domínguez
Nombre(s)	Victoria Pamela
Teléfono	56 14 09 91
Universidad Nacional Autónoma de México	Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias	Facultad de Ciencias
Carrera	Física
Número de cuenta	302169759
2. Datos del tutor	2. Datos del tutor
Grado	Fis.
Nombre(s)	Héctor de Jesús
Apellido paterno	Cruz-Manjarrez
Apellido materno	Flores-Alonso
3. Datos del sinodal 1	3. Datos del sinodal 1
Grado	Dr.
Nombre(s)	Juan Carlos
Apellido paterno	Alonso
Apellido materno	Huitrón
4. Datos del sinodal 2	4. Datos del sinodal 2
Grado	M. en C.
Nombre(s)	Ricardo Martín
Apellido paterno	Hernández
Apellido materno	Flores
5. Datos del sinodal 3	5. Datos del sinodal 3
Grado	Fis.
Nombre(s)	Luis
Apellido paterno	Flores
Apellido materno	Morales
6. Datos del sinodal 4	6. Datos del sinodal 4
Grado	Dra.
Nombre(s)	Alejandra
Apellido paterno	López
Apellido materno	Suárez
7. Datos del trabajo escrito	7. Datos del trabajo escrito
Título	Desarrollo de un liofilizador simple para estudios del proceso físico de secado al vacío
Subtítulo	
Número de páginas	58
Año	2011

A mis padres

A mi hermana

Agradecimientos

A mi máxima casa de estudios, UNAM, por brindarme la formación como Física y ciudadana, con conciencia social, cultural y política; por ello asumo el compromiso como mexicana de contribuir al desarrollo y bienestar nacional.

A mis padres por los valores éticos que me enseñaron, por aprender de ellos que el trabajo es el motor del futuro, por sensibilizarme en los problemas sociales y políticos, por su apoyo en todos éstos años de educación académica, por enseñarme que la vida es un aprendizaje continuo, por todo. Gracias!

A mi hermana por el apoyo emocional y de vida.

A Josué, por su apoyo y nobleza, por crecer juntos y construir el futuro.

A mis primos, por ser la gran promesa del futuro, en quienes deposito mi confianza y mi esperanza.

A mis abuelos y tíos, por enseñarme que el progreso se consigue con trabajo.

A mi asesor Fis. Héctor Cruz- Manjarrez, quien no sólo amplió mi perspectiva del entorno de aplicación de la Física, sino que impulsa una de mis metas en la vida, lograr una vinculación efectiva entre la academia y la industria. Por ser dinámico en pensamiento y acción y contagiarme de ello. Por haber formado un buen equipo de trabajo que siempre quiere más, porque estamos convencidos que el avance científico y tecnológico se logra con trabajo constante y dinámico.

A mis sinodales. M. en C. Ricardo Martín Hernández Flores, Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, Fis. Luis Flores Morales y Dra. Alejandra López Suárez por su apoyo en el perfeccionamiento de éste trabajo.

Al Sr. Carlos Valencia, laboratorista del Taller de Alto Vacío del Instituto de Física por la excelencia y eficiencia en su trabajo y sobre todo por su calidad humana.

Al Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME) por su apoyo para la realización de éste trabajo.

ÍNDICE

PRÓLOGO.....	7
INTRODUCCIÓN.....	8
CAPÍTULO 1	9
LA LIOFILIZACIÓN: PRINCIPIOS FÍSICOS.....	9
1.1.- <i>Sistemas y variables termodinámicas.....</i>	9
1.1.1 Temperatura.....	10
1.1.2 Presión	10
1.1.3 Volumen	10
1.2.- <i>Relaciones entre presión, volumen y temperatura</i>	11
1.2.1 Ley de Boyle.....	11
1.2.2 Ley de Charles.....	11
1.2.3 Ley de Gay Lussac.....	12
1.2.4 Ley de Avogadro	13
1.2.5 Ley General de los Gases	13
1.2.6 Ley del Gas Ideal	13
1.3.- <i>Cambios de fase</i>	13
1.3.1 Diagramas de cambio de fase.....	15
1.4.- <i>Presión de vapor.....</i>	18
1.4.1 Un poco de Maxwell	18
1.4.2 Presión Atmosférica	20
1.4.3 Aire seco y aire húmedo	21
1.5.- <i>Fenómenos de superficie: Adsorción</i>	21
1.6.- <i>Procesos en el agua.....</i>	22
1.6.1 Sustancia pura	22
1.6.2 Transiciones de fase.....	22
1.6.3 Proceso de solidificación.....	23
1.6.4 Presión de vapor del agua	24
1.6.5 Agua con solutos.....	24
CAPÍTULO 2	26
TECNOLOGÍA DE VACÍO APLICADO A LOS PROCESOS DE SECADO.....	26
2.1.- <i>Vacío.....</i>	26
2.1.1 Intervalos de vacío.....	26
2.1.2 Sistema de vacío.....	27
2.1.3 Flujo de los gases.....	31
2.1.4 Sellos.....	31
2.2.- <i>Medidores.....</i>	32
2.2.1 Presión - vacío	32
2.2.2 Temperatura.....	32
CAPÍTULO 3	33
DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y EXPERIMENTACIÓN.....	33
3.1.- <i>Muestra</i>	33
3.1.1 Muestras propuestas	34
3.2.- <i>Sistema de Vacío</i>	34
3.2.1 Diseño y construcción de Cámara.....	35
3.3.- <i>Recipientes.....</i>	40
3.4.- <i>Calentador</i>	43
3.5.- <i>Experimento.....</i>	43

CAPÍTULO 4	45
RESULTADOS Y CONCLUSIONES	45
4.1.- <i>Resultados</i>	45
4.2.- <i>Discusión</i>	50
4.3.- <i>Conclusiones</i>	52
BIBLIOGRAFÍA	53
ANEXO A	54
ANEXO B	57

Prólogo

La liofilización es una técnica de secado al vacío con base en procesos físicos de cambios de estado orientada a aplicaciones industriales tales como la conservación de alimentos y preparación de medicamentos en suspensión. En aquellos procesos físicos involucrados hay variables termodinámicas que deben ser estudiadas y caracterizadas para lograr un diseño y posterior construcción de un dispositivo que logre liofilizar cierto tipo de muestra respecto a parámetros establecidos.

El estudio del proceso alcanza tratamiento geométrico y diferencial pues se ha pretendido generalizarlo para cualquier tipo de producto definiendo parámetros que relacionen la transferencia de calor y el cambio de masa en el tiempo.

En éste trabajo se desarrolla un liofilizador simple y no una innovación al proceso ni un estudio matemático exhaustivo porque el objetivo es vincular a los estudiantes de la carrera de física con las aplicaciones industriales, que conozcan, experimenten y manejen esta técnica como incentivo al mejoramiento del proceso a fin de que se involucren en actividades de desarrollo e impacto nacional.

Introducción

En la naturaleza, los organismos están compuestos por agua en alguna proporción. Los humanos tenemos aproximadamente un 70% en nuestro cuerpo, también los alimentos que consumimos como vegetales, frutas, carnes, etc., la presentan en proporciones variables. El agua, en ciertos procesos es un factor que contribuye a la descomposición ó al crecimiento de bacterias en los productos para consumo humano, por lo que se requiere que el agua sea retirada completamente.

A lo largo de la historia tecnológica, han existido varios procedimientos que evitan los problemas que causa el agua a los alimentos, entre ellos el enfriamiento, logrando así que la actividad celular y bacteriana se reduzca y la evaporación, donde el agua alcanza su punto de ebullición y algunas bacterias no sobreviven. Sin embargo, en la actualidad, se necesitan métodos que sequen por completo, no sólo a los alimentos, sino a organismos en general, para conservarlos por mayor tiempo posible.

La liofilización es un proceso mediante el cual se les retira el agua a las sustancias de su composición original, obteniendo así polvo, partículas características propias de dicha sustancia sin perder propiedades como color y sabor.

El proceso no es deshidratar, sino secar. Secar es “extraer la humedad de un cuerpo mojado”¹ y deshidratar es “privar a un cuerpo del agua que contiene”². Lo que se quiere con la liofilización es justamente extraer el agua de los organismos que la contienen para conservar sus características físicas.

Se liofilizan café, jugos naturales de frutas, en cuanto a los alimentos. En la conservación de restos arqueológicos, ó en los animales disecados para su exhibición en museos.

¹ DRAE, 22ª edición

² Ibíd..

³ ~~10760~~ Torr, 273 K y 22.4 cm³

⁴ Esferas rígidas, idénticas y elásticas, con diámetro de 10⁻¹⁰ m

⁵ Número de compuesto (según la FDA): Butyl: B0612-70; Fluorocarbón: V0894-90; Fluorosilicón: L0677-70; Poliuretano:

Capítulo 1

La Liofilización: principios físicos.

La liofilización es una técnica de secado al vacío con base en procesos físicos de cambios de estado, orientada a aplicaciones industriales tales como la conservación de alimentos o la preparación de medicamentos en suspensión, entre otros muchos. En los procesos involucrados, deben estudiarse las variables termodinámicas para desarrollar exitosamente un dispositivo que permita liofilizar muestras acuosas en el laboratorio.

El estudio del proceso alcanza un tratamiento geométrico y diferencial pues se ha pretendido generalizarlo para cualquier tipo de producto definiendo parámetros que relacionen la transferencia de calor y el cambio de masa en el tiempo.

1.1.- *Sistemas y variables termodinámicas*

Un sistema es un conjunto de elementos relacionados entre sí donde su comportamiento individual es interdependiente entre ellos, es decir, la conducta de un elemento causa efectos en todos los demás.

En termodinámica, estos elementos son las *variables de estado* y describen al *sistema*; la temperatura, la presión, el volumen, la densidad, la entropía y entalpía, entre otras. Las variables pueden cambiar en el tiempo pero sólo están definidas cuando existe un *equilibrio*, lo que implica un *estado de balance* en el sistema; por lo tanto, el equilibrio termodinámico se refiere al estado en que las variables están en control, es decir, no cambian en el tiempo.

Un proceso es “un cambio que sufre un sistema de un estado de equilibrio a otro” (Çegel,2002). Como se ve gráficamente en la Figura 1.1 (Ibíd.), el punto que representa al estado 1 indica los valores de la variable A y de la B, por lo que está en equilibrio y lo mismo para el estado 2; la trayectoria que los une se llama camino del proceso y no hay un equilibrio; si el camino se recorre casi “infinitesimalmente”, es decir, muy lentamente, tal que en todo el camino del proceso se estuviera en equilibrio, entonces se define un *proceso cuasiestático*.



Figura 1.1. Proceso

Con la definición anterior, los fenómenos asociados a los sistemas se encuentran en un espacio termodinámico y tienen grados de libertad y pueden interactuar; estos grados de libertad son las variables de estado. Para un sistema en estado gaseoso se tiene un espacio de dimensión tres y las variables son: la presión (p), la temperatura absoluta (T) y el volumen (V).

1.1.1 Temperatura

La temperatura es un concepto proveniente de la Ley Cero de la termodinámica: existe una variable de estado en un sistema, determinada por el equilibrio térmico en el que se encuentra dicho sistema, lo que implica que no se puede definir la temperatura si no se encuentra en un estado de balance.

Microscópicamente, la temperatura es el promedio de la energía cinética con la que las partículas se mueven e interaccionan. Por lo que se considera como una medida cualitativa de energía. La temperatura absoluta se basa en la escala de Kelvin donde existe teóricamente el cero absoluto. Los grados centígrados (ó Celsius) es otra escala comúnmente usada y cuya conversión se muestra en la Tabla 1.1 (Varian, 1989, pg. 10) para diferentes puntos representativos.

Tabla 1.1. Relaciones de escalas de temperaturas

	°C	K
Punto de ebullición del agua	100	373
Punto de congelación del agua	0	273
Nitrógeno líquido (LN ₂)	-196	77
Cero absoluto	-273	0

En este trabajo se usará la escala Celsius por factibilidad en el manejo para los estudiantes; sin embargo en toda la teoría termodinámica la escala Kelvin es la indicada para trabajar.

1.1.2 Presión

La presión se define como la fuerza por unidad de área; la materia está compuesta de elementos unitarios o moléculas con una masa, cuando un fluido se encuentra contenido en un volumen, las moléculas ejercen una fuerza sobre la superficie.

En el sistema MKS la presión tiene unidades de Pascal, pues por definición:

$$[P] = \frac{[F]}{[A]} = \frac{N}{m^2} = Pa \quad (1.1)$$

Presión parcial y total .- En una mezcla homogénea de gases sin reacción cada uno ejerce una presión individual como lo postula Dalton:

$$P_T = \sum_i P_i \quad (1.2)$$

donde P_i es la presión parcial de cada elemento i de la mezcla.

1.1.3 Volumen

El volumen es el espacio que ocupan las moléculas de un fluido. Las unidades en las que se miden son los m³ en el sistema MKS.

1.2.- Relaciones entre presión, volumen y temperatura

Al tener condiciones controladas se obtienen comportamientos entre las tres variables de estado. Se mencionan a continuación algunas leyes para los gases.

1.2.1 Ley de Boyle

Publicada por Robert Boyle en 1660. Relaciona la presión y el volumen de un gas cuando un mismo sistema se encuentra a temperatura constante y cuyo número de moléculas contenidas no cambia. Si a ese sistema original con una presión y volumen determinados se le aplica una presión, entonces el volumen disminuirá y viceversa, es decir, la relación P-V es una constante, como se muestra en la Figura 1.2 (original de Varian, 1989, pg. 21).

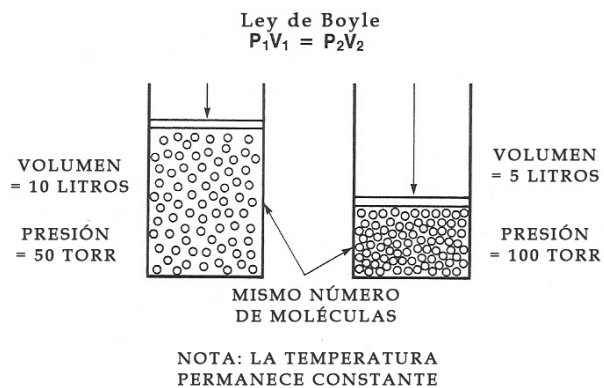


Figura 1.2. Ley de Boyle

$$PV = cte \quad (1.3)$$

El comportamiento del sistema lo da la ecuación: si la presión aumenta el volumen disminuye y viceversa. Lo que se tiene es una relación de energía, pues el cambio de presión provoca el mismo cambio en la energía cinética de las moléculas del gas.

1.2.2 Ley de Charles

Enunciada por Jacques Charles en 1787. Relaciona a la temperatura y el volumen cuando un sistema se encuentra a presión constante y el número de moléculas del gas no varía. El sistema se encuentra a una temperatura y volumen definidos. Si se le sube la temperatura aumenta su volumen a la misma razón, como se aprecia en la Figura 1.3 (original de Varian, 1989, pg. 23).

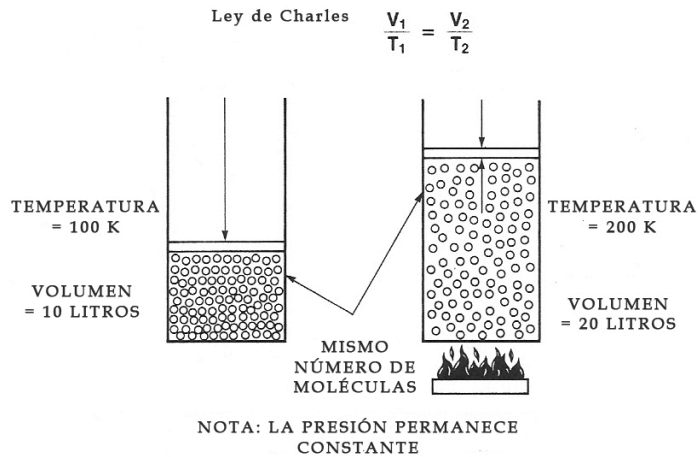


Figura 1.3. Ley de Charles

$$\frac{V}{T} = cte \quad (1.4)$$

De la ecuación (1.4) se tiene que el comportamiento del sistema es proporcional, es decir, si el volumen disminuye la temperatura también y viceversa.

1.2.3 Ley de Gay Lussac

Anunciada por Joseph Gay-Lussac en 1809. Relaciona a la presión y a la temperatura cuando el volumen y el número de moléculas permanece constante. La presión es proporcional a la temperatura, es decir, si se aumenta la presión, la temperatura crecerá en la misma tasa, como se muestra en la Figura 1.4 (dibujos por Varian, 1989).

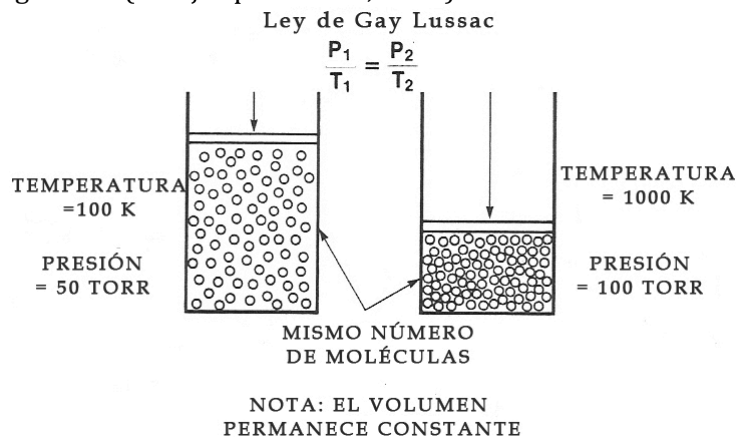


Figura 1.4. Ley de Gay Lussac

$$\frac{P}{T} = cte \quad (1.5)$$

La ecuación (1.5) muestra el comportamiento del sistema; para que la relación se mantenga constante, la presión y la temperatura se comportan de la misma forma.

1.2.4 Ley de Avogadro

Amadeo Avogadro generalizó en 1881 que, bajo las mismas condiciones de presión y temperatura, todos los gases tienen el mismo número de moléculas en un mismo volumen, llamado mol:

1 mol = 6.023×10^{23} moléculas³ entonces $N_A = 6.023 \times 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}$ es el número de Avogadro. La Ley de Avogadro dice que el volumen es proporcional al número de moles:

$$\frac{V}{n} = cte \quad (1.6)$$

1.2.5 Ley General de los Gases

Generalizada en 1832. Conjunta ambas leyes descritas con anterioridad y relaciona ambos sistemas al variar ó dejar constantes las variables que se elijan.

$$\frac{pV}{nT} = cte \quad (1.7)$$

La constante a la que es igual es la llamada constante universal de los gases ideales R:

$$R = 8.314472(15) \text{ J/mol K}$$

1.2.6 Ley del Gas Ideal

De la ecuación (1.7) la constante R se asocia al número de moléculas que existe en un mol por otra constante llamada constante de Boltzman (k), entonces $R = N_A k$. Además, el número de moléculas (N) es $N = N_A n$ donde n es el número de moles. Estas dos relaciones permiten obtener una nueva ecuación para el gas ideal:

$$pV = NKT \quad (1.8)$$

1.3.- Cambios de fase

Si se modifican las tres variables de estado termodinámicas para una sustancia con las mismas propiedades físicas, se tienen tres estados macroscópicos: sólido, líquido y gaseoso. Los estados macroscópicos tienen características físicas definidas en la Tabla 1.3 y la Figura 1.5 (Çegel, 2002, pg.) se muestra las diferencias entre los tres estados.

³ a 760 Torr, 273 K y 22.4 cm³

Tabla 1.2. Diferencias de estados macroscópicos

<i>Estado ó Fase</i>	<i>Forma</i>	<i>Fuerzas intermoleculares</i>
Sólido	Definida	Fuertes
Líquido	Adquirida	Menos fuertes
Gas	Indefinida	Débiles o nulas

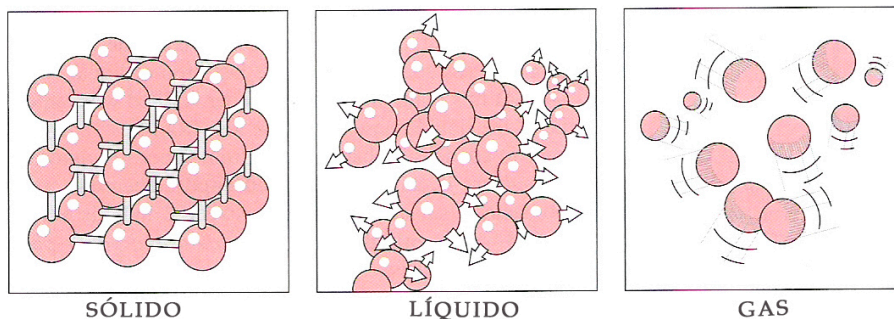


Figura 1.5. Características moleculares de los estados macroscópicos

Los cambios de estado ocurren cuando se modifican las variables, los procesos de cambio se ilustran en la Figura 1.6, el sentido de las flechas indica la dirección en la que ocurre la transición:

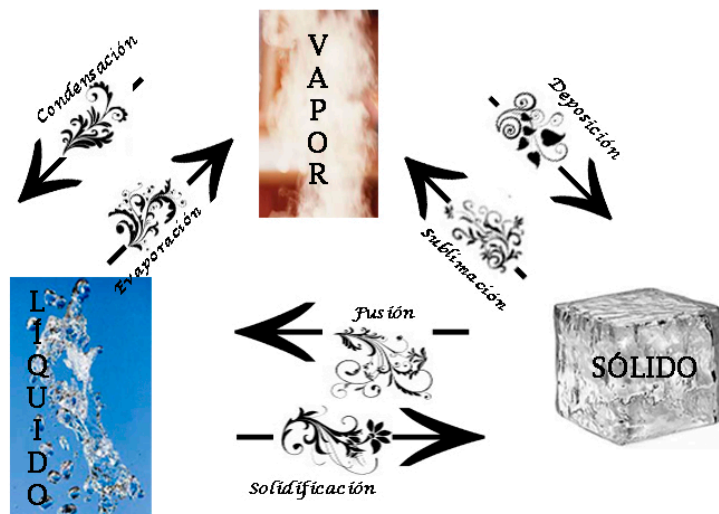


Figura 1.6. Cambios de estado

Existen puntos específicos donde inicia y termina un proceso un ejemplo es la temperatura (ó presión) de saturación, que es donde una sustancia pura ó gas ideal cambia de fase con una presión (temperatura) fija.

1.3.1 Diagramas de cambio de fase

Los cambios de estado de una sustancia suceden por las variaciones de presión, temperatura y volumen en las que se encuentre, debido a que se trata de un espacio de tres dimensiones (espacio termodinámico) y su comportamiento está representado por una superficie P-V-T, como se muestra en las Figuras 1.7 y 1.8 (Çegel, 2009):

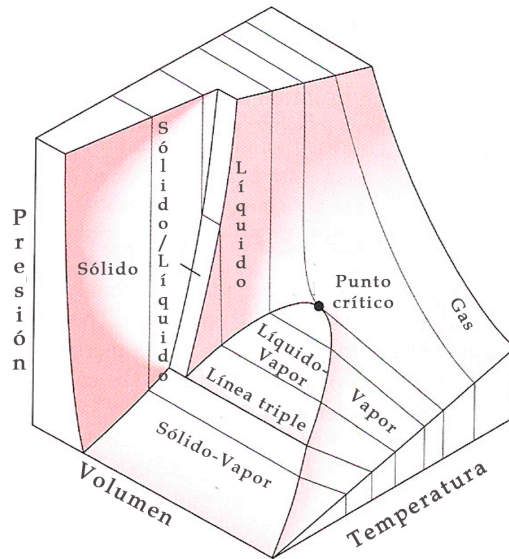


Figura 1.7. Superficie PVT para sustancias que se contraen en el congelamiento

La superficie de la Figura 1.7 corresponde a sustancias que se contraen en el proceso de solidificación

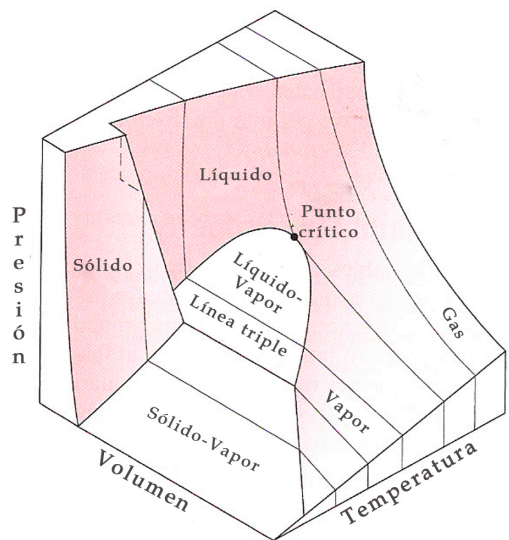


Figura 1.8. Superficie PVT para sustancias que se expanden en el congelamiento

La superficie de la Figura 1.8 por el contrario, corresponde a sustancias que se expanden cuando pasan al estado sólido.

En cortes de esas superficies, se tienen tres gráficas bidimensionales P-T, P-V, T-V.

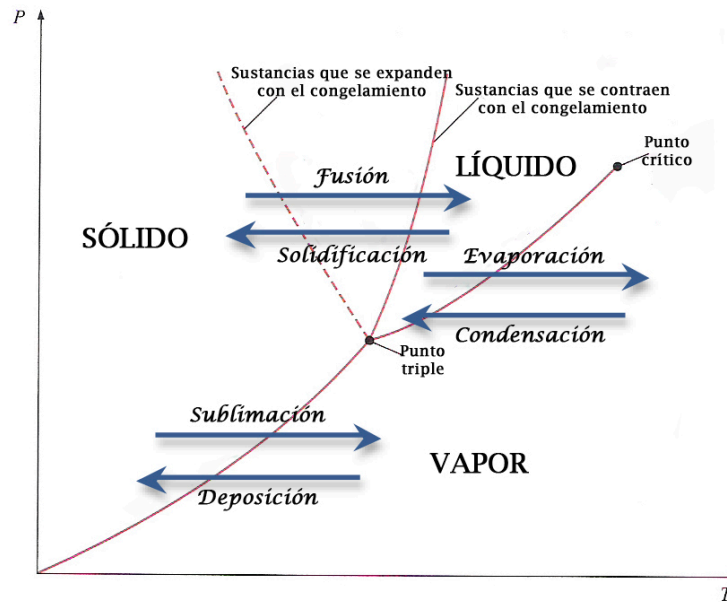


Figura 1.9. Gráfica PT

La Figura 1.9 muestra cómo ocurren los procesos indicados en la Figura 1.6 de cambios de estado en cuanto a variaciones de presión y temperatura con un volumen y número de moles fijo. Los procesos se realizan sobre la curva en rojo, las flechas sólo son indicativo del sentido en el que ocurre, es decir, cuál es el estado macroscópico inicial y final.

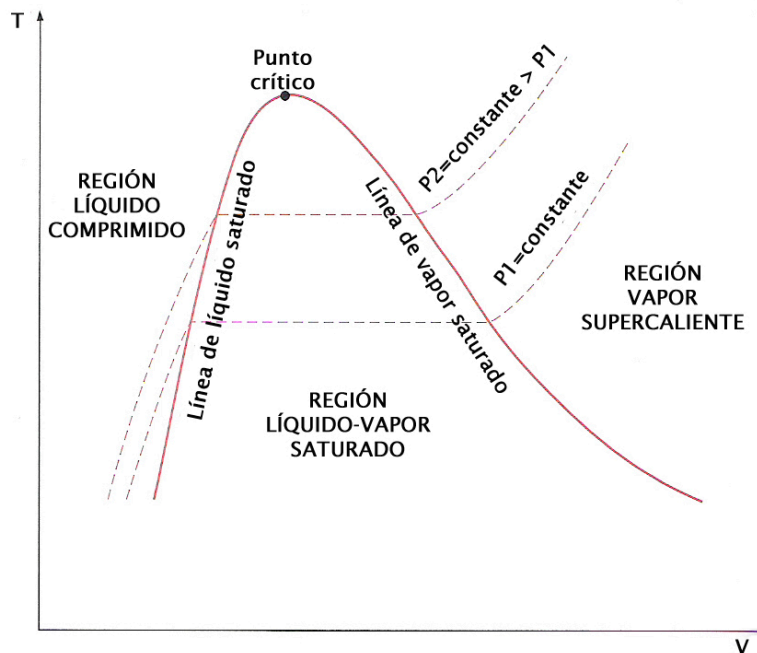


Figura 1.10. Gráfica TV

A presiones fijas el comportamiento de los estados líquido y vapor variando la temperatura y volumen se muestra en la Figura 1.10. Un líquido saturado es aquel que está próximo a evaporarse (una condición para que ocurra con agua es que el volumen sea constante, a

presión de 1 atm y 100 °C); un vapor saturado es aquel próximo a condensarse. Con las anteriores se define al *punto crítico* como el punto en el que un líquido saturado y el vapor saturado coexisten. Este punto es una fluctuación en el sistema que hace que ocurra la transición de una fase a otra.

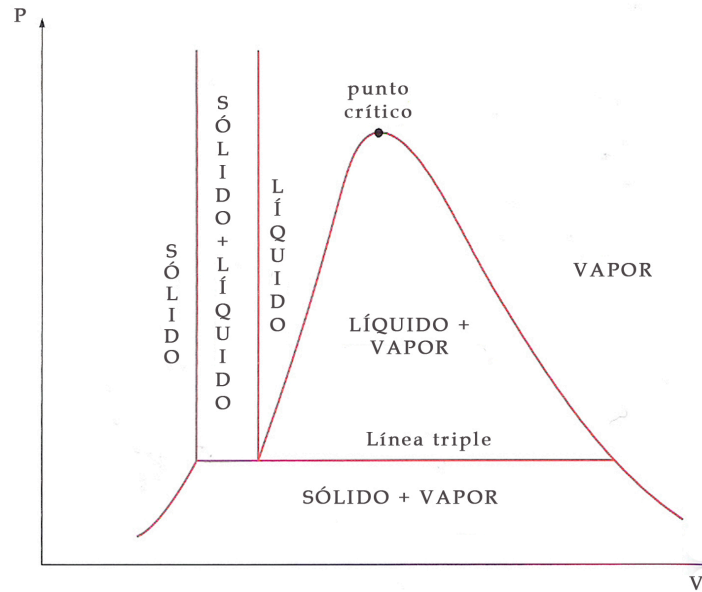


Figura 1.11. Gráfica PV para sustancias que se contraen en el congelamiento

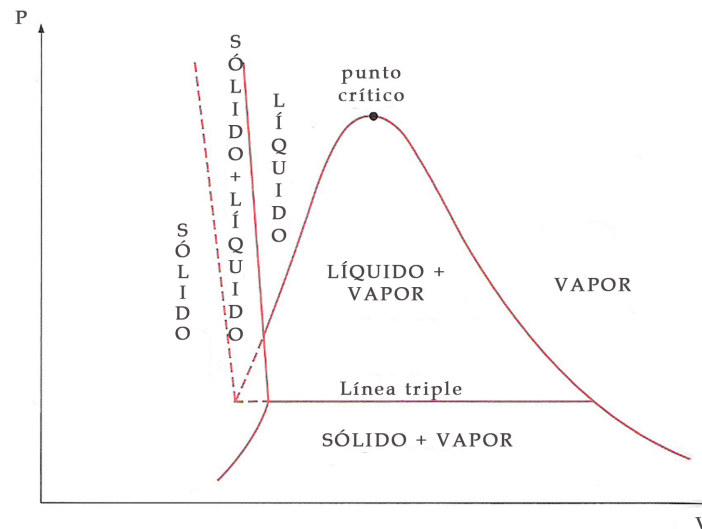


Figura 1.12. Gráfica PV para sustancias que se expanden con el congelamiento

De los diagramas de las Figuras 1.11 y 1.12 la línea triple es aquella compuesta por los puntos triples a diferentes temperaturas como en el diagrama PT de la Figura 1.9 donde existe sólo un punto triple para una presión y temperatura fijas. El punto crítico es aquel que aparece en la Figura 1.10.

1.4.- Presión de vapor

En estado sólido ó líquido, las partículas se mantienen unidas debido a que la presión de sus alrededores es más alta que las fuerzas intermoleculares, cuando se evapora un líquido ó cuando se sublima un sólido, las moléculas se desprenden de la superficie, convirtiéndose en vapor.

Dado que la presión es una variable del sistema que es constante en el tiempo, entonces la presión de vapor se define en un estado de equilibrio que ocurre cuando se supone a la sustancia en un sistema cerrado, como el de la Figura 1.13, en cualquiera de los dos estados, líquido ó sólido, y variando la temperatura ó la presión en el sistema. El equilibrio se alcanza cuando las partículas que se desprenden (que son las que van aumentando la presión) son las mismas en número que las partículas que regresan a la sustancia original, por lo que se tiene una presión constante en el sistema, que es la *presión de vapor saturado*.

Si la presión de vapor es alta la sustancia cambia al estado gaseoso más rápidamente que cuando es baja.

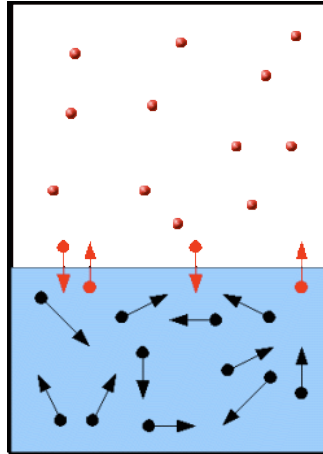


Figura 1.13. Presión de vapor

1.4.1 Un poco de Maxwell

La presión de vapor saturado es estudiada en la termodinámica clásica como resultado de transición de fase bajo condiciones específicas. Se define la energía de Helmholtz F como una función de las variables T , V y N

$$F = F(T, V, N) = U - TS \quad (1.9)$$

donde U es la energía interna del sistema y S es la entropía. La ecuación de Gibbs que permite identificar las variaciones en el sistema para F es:

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (1.10)$$

donde μ es el potencial químico. De esto se sigue la relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (1.11)$$

Lo que refiere a que el cambio en la entropía por volumen a temperatura constante es igual al cambio de presión por temperatura a volumen constante, es decir, puedes realizar un proceso donde es más fácil modificar a P, T y V que a S, V y T.

Se supone un proceso de transición de fase de sólido a vapor a una temperatura y presión constante, por lo que la ecuación (1.11) se convierte en:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (1.12)$$

Al no poder medir directamente la entropía se buscan relaciones y nuevas variables, en este caso el *calor latente de vaporización* que es la energía absorbida por las moléculas de un líquido ó sólido para convertirse en vapor por mol a temperatura constante T y está definida como:

$$\lambda = T\Delta s \quad (1.13)$$

Lo que se concibe es una entropía y volumen por mol, por lo tanto se hacen extensivas las variables:

$$s = \frac{S}{n}$$

$$v = \frac{V}{n}$$

Sustituyendo en la ecuación (1.12) se tiene:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta v} \quad (1.14)$$

De aquí se puede obtener la presión de vapor de un sólido como sigue. De la ecuación (1.13), $\Delta v = v_g - v_s$ donde v_g es el volumen específico del gas y v_s es el del sólido:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_g - v_s)} \quad (1.15)$$

a bajas presiones $v_g \gg v_s$ y además se considera se considera al gas como ideal, por lo que $v_g = \frac{RT}{P_v}$, la ecuación (1.14) se transforma en:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\lambda}{T v_g} = \frac{P_v \lambda}{RT^2}$$

Si λ es constante

$$\frac{dP_v}{P_v} = \left(\frac{\lambda}{R}\right) \frac{dT}{T^2}$$

integrando

$$\ln(P_v) = \left(\frac{\lambda}{R}\right) \left(-\frac{1}{T} + A\right)$$

donde A es la constante de integración

$$\ln(P_v) = C - B \frac{1}{T} \quad (1.16)$$

donde $B = \left(\frac{\lambda}{R}\right)$ y $C = AB$. Por lo tanto:

$$P_v = P_0 e^{-\frac{\lambda}{RT}} \quad (1.17)$$

Donde P_0 es una constante. La ecuación (1.17) muestra el comportamiento de la presión de vapor saturado cuando coexisten el estado sólido y vapor. La Figura 1.14 (original de Carmona, 2007, pg.350) muestra el comportamiento cualitativo de P_v en un diagrama P vs T .

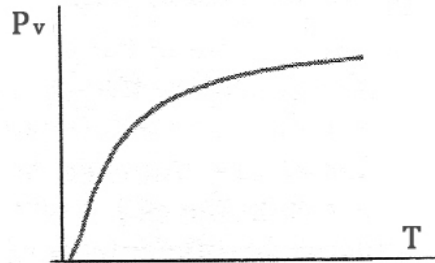


Figura 1.14. Presión de vapor: comportamiento

A medida que la temperatura aumenta, la presión también lo hace; sin embargo, existe una presión en la cual se estabiliza, ésta es la presión de vapor saturado.

1.4.2 Presión Atmosférica

La atmósfera es la capa gaseosa que rodea a la Tierra está compuesta por diferentes gases. Cuando se toma un elemento de área en la superficie terrestre a nivel del mar y 0°C , la columna de aire ejerce una fuerza o peso sobre el área seleccionada y el resultado se denomina presión atmosférica (1 atmosfera estándar). El aire atmosférico es una mezcla de gases en donde aplica la Ley de Dalton de las presiones parciales.

A temperatura de 0°C y nivel del mar, la presión estándar se puede expresar en términos de las unidades fundamentales del sistema MKS o bien en unidades congruentes como los Torr.

$$1 \text{ Atmosfera Estándar} = 101325 \text{ Pa} = 14.7 \text{ lbs/plg}^2 = 760 \text{ mm de Hg. (Torr)}$$

La Tabla 1.3 muestra los componentes del aire atmosférico a nivel del mar y 0°C :

Tabla 1.3. Composición del aire atmosférico

Elemento	Símbolo	Porcentaje por volumen	Presión parcial [Torr]
Nitrógeno	N_2	78	593
Oxígeno	O_2	21	159
Argón	Ar	0.93	7.1
Dióxido de Carbono	CO_2	0.003	0.25
Neón	Ne	0.0018	1.4E-2
Helio	He	0.0005	4.0E-3
Kriptón	Kr	0.0001	8.7E-4
Hidrógeno	H_2	0.00005	4.0E-4
Xenón	Xe	0.0000087	6.6E-5
Vapor de agua	H_2O	Variable	De 5 a 50

1.4.3 Aire seco y aire húmedo

El aire seco es aquel que no presenta humedad y se comporta como un gas ideal; en cambio el aire húmedo contiene vapor de agua en ciertos porcentajes, lo que determina los grados de humedad. Es por ello que el aire húmedo no se considera gas ideal. Sin embargo, el vapor de agua a presiones muy bajas se comporta como tal (<76 Torr), y el aire húmedo no sobrepasa esas presiones, por lo que consideraremos al aire seco junto con vapor de agua como gas ideal. Cuando el aire húmedo se condensa se dice que el *aire está saturado* teniendo una humedad del 100%. La temperatura a la cual se inicia la condensación, es decir, cuando el aire empieza a saturarse a presión constante, se llama temperatura de rocío.

La humedad absoluta es el peso del vapor de agua en el aire por unidad de volumen para saturar al aire seco. La humedad relativa es la cantidad de humedad del aire en comparación con la del aire saturado a la misma temperatura y presión, expresada en porcentajes.

De la Tabla 1.3 el vapor de agua tiene un rango amplio de presión parcial y un porcentaje variable en volumen lo que indica qué tan húmeda se encuentra la atmósfera. Por lo tanto el aire húmedo ejerce una mayor presión que el aire seco por la cantidad de moléculas que se tienen por unidad de área.

1.5.- Fenómenos de superficie: Adsorción

La adsorción es un fenómeno de contacto superficial originado por las fuerzas de atracción normales de las moléculas de gas hacia la superficie. Se le llama generalmente a la superficie el adsorbente y al gas el adsorbato.

En un proceso de adsorción física, la energía potencial se determina por interacciones atractivas y/o repulsivas en el sistema, por lo tanto:

$$\phi(r) = \phi_{atractivas} + \phi_{repulsivas} \quad (1.18)$$

Donde $\phi(r)$ es la energía potencial total del sistema para las moléculas a una distancia r de una superficie lisa y homogénea. Las $\phi_{atractivas}$ tendrán signo negativo. Una de ellas que ocurre en la adsorción es la interacción dipolo-dipolo que es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia (r) de la molécula a la superficie.

$$\phi_{dipolo-dipolo} \sim -\frac{1}{r^6} \quad (1.19)$$

En la Figura 1.15 se muestra el comportamiento de la energía potencial de una molécula respecto a la distancia desde la superficie aproximando a una interacción dipolo-dipolo.

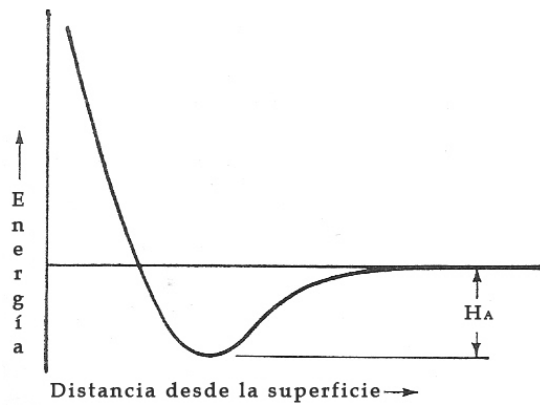


Figura 1.15. Energía potencial de adsorción

Donde H_A es el calor de adsorción que es la energía necesaria para mantener a la molécula adsorbida.

1.6.- Procesos en el agua

1.6.1 Sustancia pura

Se define a una sustancia pura como aquella que es homogénea en su composición, además conserva sus propiedades físicas (determinadas por sus fuerzas moleculares) cuando es parte de una solución. El agua es una sustancia pura si no contiene otros componentes como calcio, silicio entre otros.

1.6.2 Transiciones de fase

En el agua ocurren transiciones de fase, que se aprecian en su diagrama fase (original de Aragón, 2008) P-T (a volumen constante):

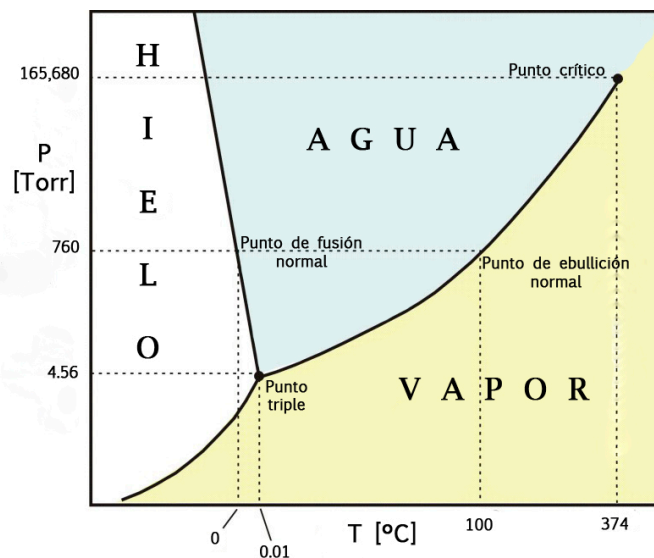


Figura 1.16. Diagrama P-T del agua pura

Existe un punto donde coexisten los tres estados en el que una perturbación mínima, en temperatura ó en presión, causa una transición de fase llamado *punto triple* y ocurre a 4.56 Torr y 0.01°C. El punto de fusión normal del agua se toma a 760 Torr y 0°C y el punto de ebullición a la misma presión y a 100°C. El punto crítico ocurre a una presión de 165,680 Torr y 374°C. Cualquier variación que se haga en ambos parámetros se seguirá a lo largo de la curva negra de la Fig. 1.16.

1.6.3 Proceso de solidificación

Microscópicamente, cuando ocurre el proceso de solidificación de una sustancia, los átomos (líquido) se unen por medio de enlaces que definen una estructura cristalina ó amorfa; la transición de líquido a sólido en el agua, provoca un acomodamiento de las moléculas, uniéndose por enlaces de hidrógeno que, dependiendo de las condiciones de presión y temperatura a las que se cambia de estado, se forman distintas estructuras cristalinas. En la Figura 1.17 se observa un hielo formado a 1 atm y a 0°C, cada molécula de agua forma cuatro enlaces de hidrógeno a otras cuatro moléculas de agua. En las sustancias en las que se forman cristales en su solidificación, existe un punto de equilibrio entre su estado líquido y el sólido y es llamado el punto eutéctico.

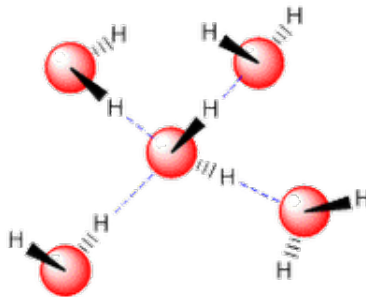


Figura 1.17. Enlace por puente de hidrógeno

Del estado líquido A, cuando la temperatura desciende en el tiempo existe una temperatura de estabilización donde se forman los cristales hasta llegar a la solidificación total B, donde nuevamente empieza a descender, como se muestra en la Figura 1.18. Esa línea recta indica el intervalo de tiempo y la temperatura en los cuales se forman los cristales.

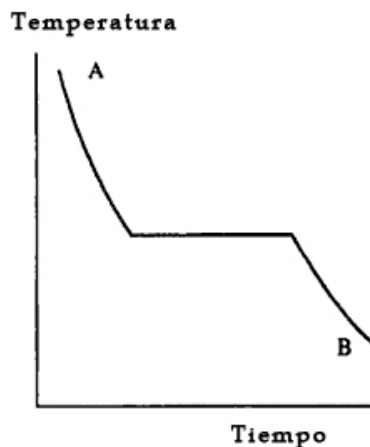


Figura 1.18. Curva de enfriamiento del agua

1.6.4 Presión de vapor del agua

Como se mencionó, las sustancias tienen una presión de vapor determinada por la temperatura a la que se encuentren y el calor latente de vaporización. De la ecuación (1.17), se puede calcular la presión de vapor para diferentes temperaturas con base en sus calores latentes de vaporización como se muestra en la Tabla 1.4 (Martínez, p. 85):

Tabla 1.4. Calor latente de vaporización del agua

$T [^{\circ}C]$	$\lambda [J/Kg]$
0	333.6×10^3
-5	308.5×10^3
-10	284.8×10^3
-15	261.6×10^3
-20	241.4×10^3
-22	243.8×10^3

En la siguiente tabla (Jhonsson, 1983 p. 15) se muestran diferentes condiciones y temperaturas a las que se encuentra el agua con su respectiva presión de vapor:

Tabla 1.5. Presión de vapor del agua a diferentes temperaturas

<i>Condición</i>	<i>Temperatura [$^{\circ}C$]</i>	<i>Presión de vapor [Torr]</i>
Ebullición	100	760
Ambiente	23	21.07
Hielo	0	4.58
Hielo seco	-78.5	5.6×10^{-4}

1.6.5 Agua con solutos.

Cuando se tiene agua con otras sustancias agregadas, al solidificarse puede resultar en una forma amorfa, es decir, no tiene un arreglo atómico periódico, en este caso no existe punto eutéctico, lo que se tiene es una temperatura de transición vítrea. El estado vítreo es un estado de transición donde el líquido aumenta su viscosidad tal que en su apariencia resulta ser un sólido, pero en su estructura atómica sigue siendo líquido.

El proceso de solidificación puede ser lento ó rápido en el tiempo y dependiendo de ello se obtendrá una estructura parcial ó totalmente sólida; si se hace lento se forman núcleos pequeños que con el crecimiento formarán los cristales producto de los enlaces por puentes de hidrógeno de las moléculas en el agua; el arreglo periódico resultante es lo que le da al hielo la estructura totalmente sólida. En cambio, si se hace rápido los núcleos que se forman son grandes, no permitiendo que los enlaces moleculares se realicen y que los cristales no se formen adecuadamente, por lo que la estructura del hielo es parcialmente sólida significando que habrá regiones líquidas. A este proceso de solidificación se le llama subenfriamiento. En la Figura 1.19 (Martínez, p. 86) se tiene la curva de enfriamiento del agua en el proceso lento y rápido.

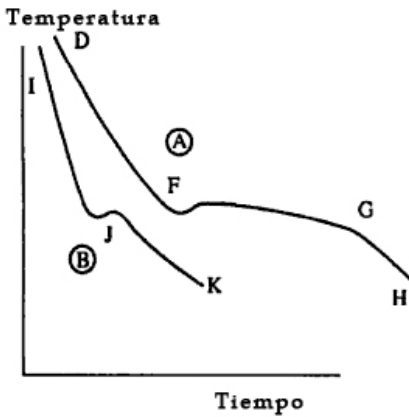


Figura 1.19. Curva de enfriamiento agua con solutos

La curva A representa al enfriamiento lento y la curva B al rápido. Los estados D e I son líquidos. De la curva A la primera pendiente es la que nos indica que la temperatura desciende lentamente, en el punto F hay una pequeña fluctuación que es donde los cristales empiezan a formarse, después todo el proceso es ya solidificación hasta G donde ya todo es sólido hasta seguir bajando la temperatura. De la curva B, la primer pendiente muestra que la temperatura desciende rápido hasta llegar a J donde empieza a solidificarse, y de ahí sigue bajando la temperatura, pero no se obtiene la solidificación total.

En cuanto a la presión de vapor, al agua será afectada en qué tanto afecta a los efectos de su temperatura las otras sustancias integradas, por ejemplo, el cloruro de sodio aumenta su punto de fusión y eso influirá a la temperatura en la que ocurran los procesos.

Capítulo 2

Tecnología de vacío aplicado a los procesos de secado

Para lograr la liofilización de productos se usa la Tecnología de Vacío que incluye procedimientos y la instrumentación para obtener vacío. En este capítulo se muestran aquellos que serán usados para los fines del proceso.

2.1.- Vacío

El vacío se define como una presión menor que la presión atmosférica, por lo tanto, lo que se tiene en un contenedor al vacío es un número menor de moléculas de aire que el mismo contenedor a una presión y temperatura estándar. Para entenderlo se usa la ecuación de estado de gas ideal:

$$pV = NKT,$$

N es el número de moléculas y $n = \frac{N}{V}$ la densidad molecular,

$$p = nKT \quad (2.1)$$

Si se usa la ecuación (2.1) se obtiene la densidad molecular en función de la presión y temperatura, si se toma una temperatura constante, como la temperatura ambiente $T = 293K = 20^\circ C$ para diferentes presiones se tiene la Tabla 2.1:

Tabla 2.1. Cantidad de moléculas a cierta presión

Presión [Torr]	n [moléculas/m ³]
760	1.88×10^{23}
1	2.47×10^{20}
10^{-6}	2.47×10^{15}
10^{-12}	2.47×10^9

Lo quiere decir que cuando se hace vacío en un volumen, el número de moléculas va decreciendo linealmente conforme la presión disminuye.

La presión mínima que puede alcanzarse actualmente es del orden de 10^{-12} Torr debido a que los materiales que se emplean para la construcción de sistema de vacío tienen una presión de vapor del orden, a la temperatura ambiente.

2.1.1 Intervalos de vacío.

Dependiendo de cuántas moléculas se remuevan, el vacío se clasifica en: bajo vacío, alto vacío y ultra alto vacío, los procesos tanto de la industria como las aplicaciones científicas, se adaptan a cada intervalo como se ve en la siguiente tabla (Varian, 1989, p. 5):

Tabla 2.2. Tipos de vacío

Bajo Vacío (759 - 1×10^{-3} Torr)	Alto Vacío (1×10^{-3} - 1×10^{-8} Torr)	Ultraalto Vacío (menos que 1×10^{-8} Torr)
Procesamiento de comida Evaporación Liofilización Sputtering Envasado de alimentos y fármacos	Procesamiento de tubos Manufactura de circuitos integrados Investigación química Aceleración de partículas Implantación de iones	Investigación espacial Investigación de materiales Investigación física Análisis de superficie

Estos intervalos, se han modificado en el transcurso de los años, ya que la tecnología actual cuenta con bombas más sofisticadas para cada aplicación e intervalos más acotados. Los sistemas de vacío actualmente se diseñan y construyen para una aplicación específica.

2.1.2 Sistema de vacío

Un sistema de vacío en la práctica, está compuesto por: una cámara de proceso, medidor de presión para el intervalo de vacío, bomba de vacío y válvulas de paso. Las características de cada uno se muestran en los siguientes apartados.

2.1.2.1 Cámara de proceso

La cámara de proceso es el primer elemento que se toma en cuenta para el desarrollo de un sistema de vacío, su volumen debe adecuarse a la velocidad de bombeo de la bomba disponible, además del tamaño, forma y naturaleza de la muestra por secar.

Las propiedades que deben considerarse para el diseño de la cámara de proceso son:

- ❖ Resistencia mecánica
 - Material
 - Geometría

En este rubro se consideran materiales cuya resistencia mecánica sea capaz de soportar la presión ejercida por la atmósfera debido a la diferencia con la presión interna de la cámara. Las cámaras de proceso con geometría cilíndrica son adecuadas para la mayoría de los procesos.

- ❖ Hermeticidad
 - Material de la cámara
 - Diseño
 - Sellos

Para evitar fugas, que afecten los procesos por no alcanzar el vacío requerido, el material de la cámara no debe ser poroso y con sellos de acuerdo a la presión última.

- ❖ Compatibilidad
 - Material

- ❖ Dimensiones
 - Volumen
 - Geometría
 - Capacidad de maquinado y sellos

De acuerdo a la aplicación y el número de ciclos que se requieran se debe diseñar la cámara de proceso.

El material con el que las cámaras son construidas varía respecto a la aplicación que se quiera. La elección del material va a estar determinada por su presión de vapor P_v de acuerdo a la ecuación (1.17), la P_v depende de la temperatura.

Para los materiales de construcción se tiene la curva de presión de vapor, la presión base tiene que ser compatible con la presión de vapor de acuerdo a la aplicación. En la Figura 2.1 (Lewis, 1972, p.53) se muestran para diferentes elementos.

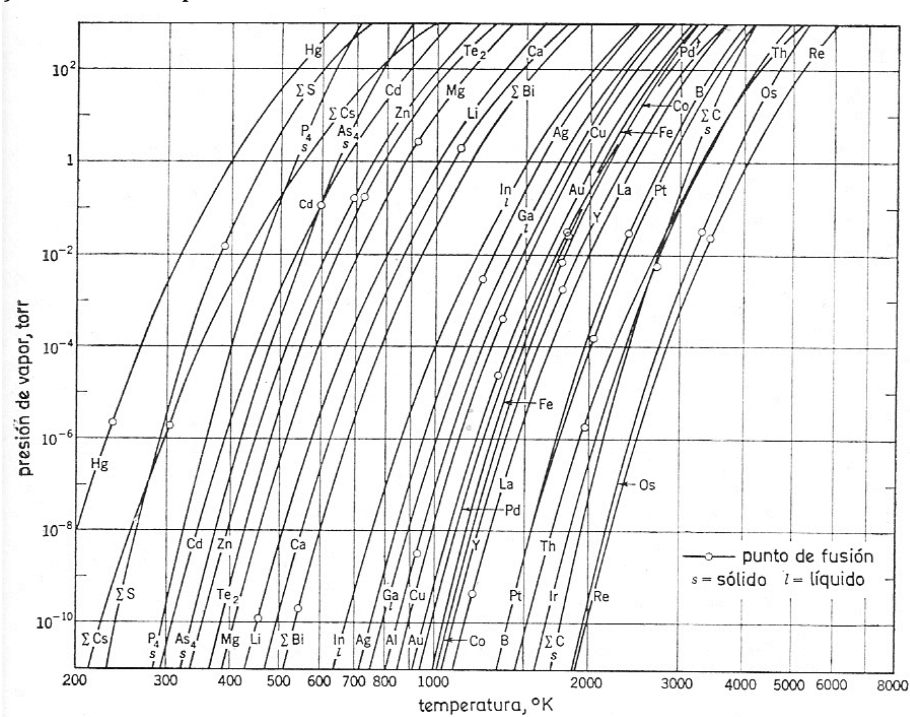


Figura 2.1. Curvas de presión de vapor

Si se quiere llegar a una presión fija ($P_{cámara}$) en la cámara, el material con el que se fabrique debe tener una presión de vapor más pequeña ($P_{vmaterial}$), para garantizar que el sólido no se sublime. La condición es entonces:

$$P_{vmaterial} < P_{cámara} \quad (2.2)$$

2.1.1.2 Bombas de vacío.

Para generar vacío, se requiere que el gas dentro de la cámara sea evacuado al exterior usando un mecanismo externo; para los diferentes intervalos se usan bombas cuyo principio de operación permita extraer las partículas de la cámara y mantenerla a una presión base, menor que la presión atmosférica.

Para la aplicación a la que se refiere este trabajo, se usa una bomba de desplazamiento de gas, cuyo principio de operación se fundamenta en la Ley de Boyle, mecanismo de expansión y compresión de un gas.

Las bombas de vacío de paletas extraen volúmenes de gas por unidad de tiempo, lo que define la *velocidad de bombeo* S [m^3/hora ó $\text{litros}/\text{segundo}$]. Al inicio del proceso de bombeo, cada unidad volumétrica contiene materia (moléculas de la atmosfera), a medida de que la presión de la cámara disminuye por la acción de la bomba, dicha unidad volumétrica contendrá menos materia hasta alcanzar el estado estacionario en donde la presión se mantiene constante, lo que significa que cada unidad volumétrica ya no contiene materia y por tanto la velocidad de bombeo es cero.

El cambio de la cantidad de materia (moléculas en el volumen) en el tiempo se define como el gasto Q y tiene una relación directa con la velocidad de bombeo (S) y la presión P_{en} en la entrada de la bomba, como se aprecia en la ecuación (2.3).

$$Q = P_{en}S = P_{en} \frac{dV}{dt} \quad (2.3)$$

Las *bombas mecánicas* son las mas comunes para el intervalo de bajo vacío, se pueden encontrar dos tipos las que funcionan con un pistón y otras como las de paletas deslizantes, que rotan y que son selladas con aceite.

- Bombas rotativas de paletas deslizantes.

Remueve los gases comprimiéndolos a una presión arriba de la presión atmosférica a fin de poder moverlos de la cámara; en la Figura 2.2 (Varian 1989, p.45) se muestra una bomba de paletas:

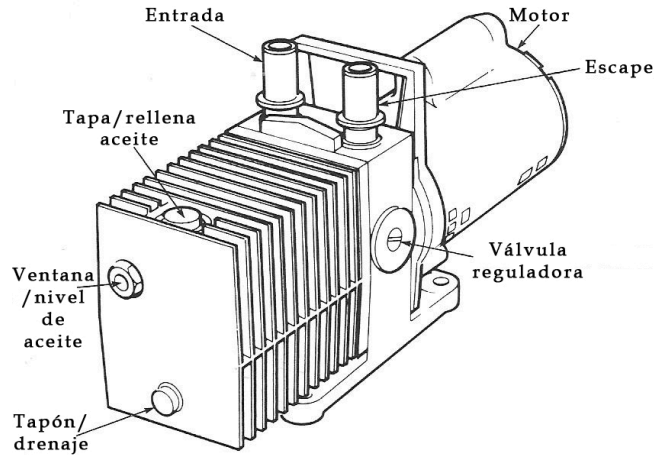


Figura 2.2. Bomba mecánica

La Figura 2.3 (original de Varian, 1989, p.46) esquematiza el funcionamiento de una bomba mecánica de paletas deslizantes: En el puerto de entrada las partículas son dirigidas hacia un sistema de paletas que rota por un motor eléctrico; el rotor y el estator se mantienen inmersos en una baño de aceite, las paletas comprimen el gas por arriba de la presión atmosférica con el propósito de que salgan por el puerto de escape. El aceite tiene por objeto enfriar la bomba, lubricar y sellar el sistema.

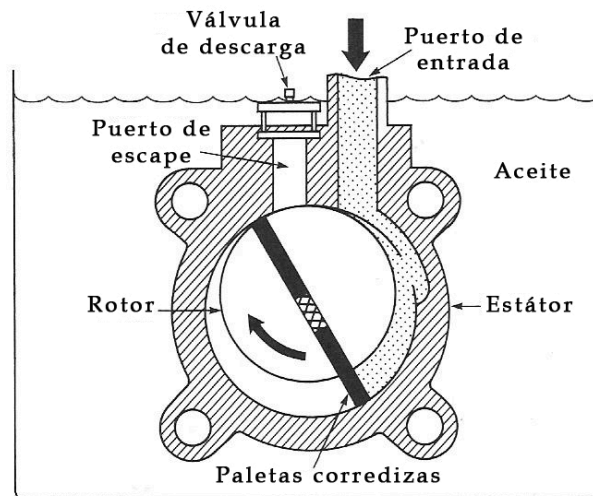


Figura 2.3. Bombas de paletas rotatorias

Este tipo de bombas tiene un intervalo de operación que inicia en presión atmosférica y alcanza una presión base en el orden de 10^{-3} Torr.

2.1.3 Flujo de los gases

La condición de flujo, indica la movilidad de un fluido por una tubería en donde existe una diferencia de energía entre los extremos. Si se trata de gases el movimiento es consecuencia de la diferencia de presiones, el flujo se denomina *viscoso*. El *flujo viscoso* ocurre a presiones mayores que 10^{-3} Torr, en donde las moléculas del gas ideal⁴ interactúan entre sí, su camino libre medio es de 10^{-8} m a 1 m a temperatura ambiente. En el intervalo de alto y ultra alto vacío el *flujo* es de tipo *molecular*, las partículas libres se mueven dentro del tubo en dirección azarosa, sin embargo se debe promover que viajen en una dirección preferencia ya que el movimiento no depende de una diferencia de energía. En este caso debe considerarse que la relación longitud diámetro se acerque a la unidad o menos.

2.1.4 Sellos

Los sellos juegan un papel fundamental en los sistemas de vacío, son elementos que proporcionan hermeticidad a la cámara y a sus componentes. En los intervalos de bajo, medio y alto vacío se usan los aro-sellos, que tienen características físicas definidas dependiendo del material con el que se fabriquen y medidas determinadas. Para sistemas de vacío se requieren aro-sellos que al comprimirse no pierdan masa que pudiera afectar al sistema. En la tabla 2.3 se muestran algunos polímeros con características relevantes para el propósito. Así la Fig. 2.4 (Parker Co., 2007) muestra el intervalo de temperaturas de diferentes materiales.

Tabla 2.3. Materiales para sellos

Polímero Básico ⁵	Resistencia al frío ⁶	Intervalo de temperatura en servicio continuo [°C]	Porcentaje de pérdida de masa ⁷
<u>Butyl</u>	B	-50 a 110	0.18
<u>Fluorocarbón</u>	P	-20 a 200	0.07
<u>Fluorosilicón</u>	E	-52 a 175	0.25
<u>Poliuretano</u>	B	-34 a 80	1.29
<u>Silicón</u>	E	-50 a 215	0.03

⁴ Esferas rígidas, idénticas y elásticas, con diámetro de 10^{-10} m

⁵ Número de compuesto (según la FDA): Butyl: B0612-70; Fluorocarbón: V0894-90; Fluorosilicón: L0677-70; Poliuretano: P0648-90; Silicón: S0455-70

⁶ P= Pobre; B= Bueno; E=Excelente

⁷ En aplicaciones para vacío, a una presión de 1×10^{-6} Torr en un tiempo de 336 horas a temperatura ambiente.

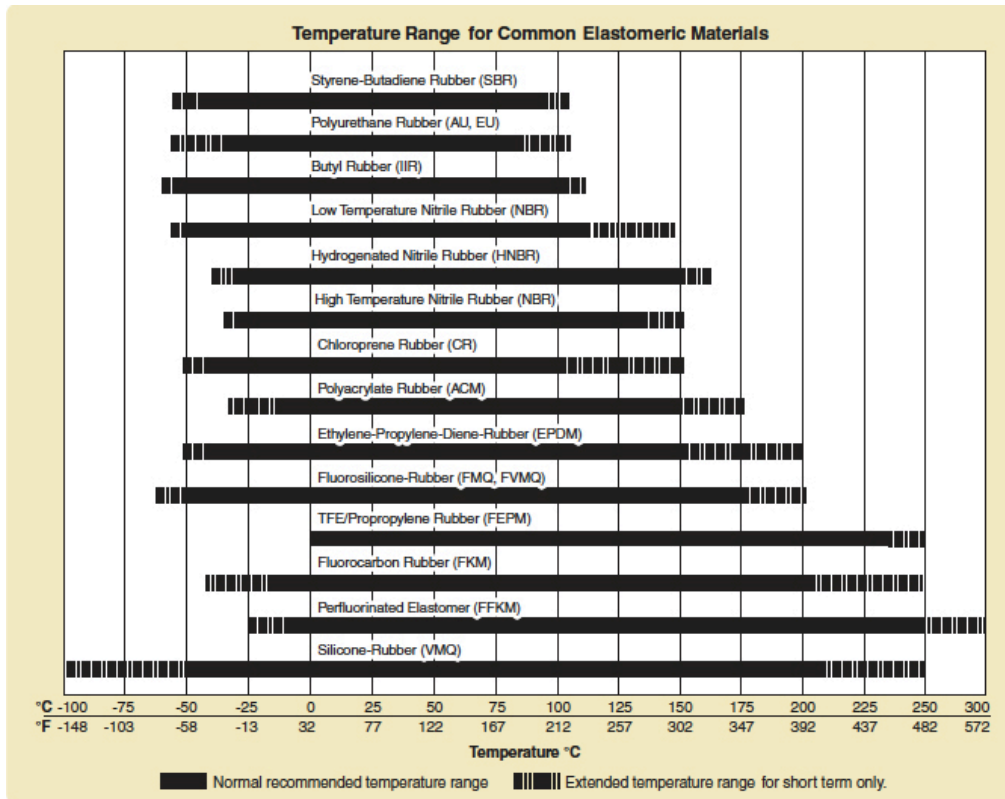


Figura 2.4. Intervalo de temperatura para materiales

2.2.- Medidores

2.2.1 Presión - vacío

La primera clasificación en los tipos de medidores de vacío es los directos y los indirectos: los primeros miden directamente la presión (fuerza/área) por medio de la deformación de una membrana y comparado con la presión atmosférica. El segundo grupo contempla la medida del vacío a través de fenómenos físicos que cambian con una variación de la presión.

Los transductores de tipo termopar son medidores de presión indirecta que miden la presión en función de la temperatura (con un termopar en su interior) de una lámina que se calienta a una temperatura fija. La variación de la temperatura debido a la convección indica el cambio en la densidad molecular y por tanto un cambio de la presión interna.

2.2.2 Temperatura

Los de diferencia de potencial entre dos alambres punteados son los más comunes (Termopares). Se tienen dos tipos de metales en filamentos con capacidades caloríficas diferentes que se juntan con una punteadora y que al calentarse se genera una corriente en los alambres y cuya diferencia de potencial es registrada por el multímetro.

Capítulo 3

Diseño, Construcción y Experimentación

Con base en los fundamentos de los capítulos anteriores se diseña un modelo de sistema de vacío para realizar la liofilización, las generalidades previas respecto a vacío se particularizan cuando se considera al agua como unidad de estudio, que es el componente a eliminar de la muestra; el diseño está supeditado a las condiciones de presión así como a la didáctica del proceso.

3.1.- Muestra

Como parte del objetivo educativo se elige una sustancia que sea solución (solute y un solvente), el primero es cloruro de sodio y el segundo es agua destilada. Las proporciones se calculan con base en el comportamiento teórico del cloruro de sodio que se muestra en el siguiente diagrama de fase (Bertram, 1998, pg.178):

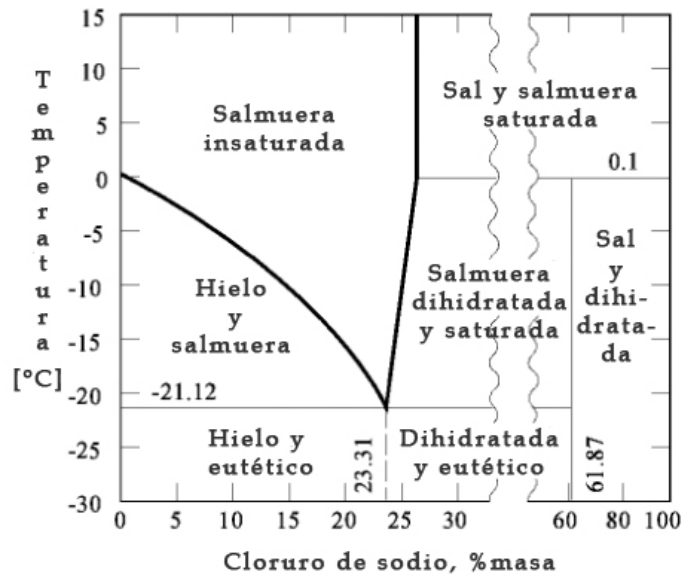


Figura 3.1. Cloruro de sodio-agua

La Figura 3.1, nos refiere las fases de la solución de agua con cloruro de sodio dependiendo de la temperatura y la proporción de masa entre ambas como porcentaje. Existe un punto donde la solución se congela a -21.12 °C y a 23.31% de cloruro de sodio.

Como se propone que la solución se congele, se necesita cuidar la proporción de agua y cloruro de sodio y además garantizar que la temperatura descienda a donde nos referencia la

figura anterior, por este motivo se usa nitrógeno líquido para congelarla. El nitrógeno líquido se encuentra a una temperatura de -196°C .

Se usó por lo tanto, una solución de 0.4 g de cloruro de sodio por 2 g de agua destilada para que alcance el punto eutéctico y se congele.

3.1.1 Muestras propuestas

La liofilización es un proceso de aplicación industrial, el sector alimentario promueve un método de conservación donde se reduzca la actividad del agua en los alimentos y además maximizar espacios en el empaquetamiento, ya que beneficia a la empresa alimenticia en costos de transporte y a los consumidores en practicidad.

Las muestras que podrían usarse para ilustrar la liofilización son:

- Leche
- Jugos de fruta
- Café

Caracterizándolas por la actividad de agua antes y después del proceso, éste tipo de muestras exponen la cualidad del liofilizador simple: secar el producto hasta convertirlo en polvo.

3.2.- Sistema de Vacío

Para el propósito de la liofilización, el vacío que se requiere debe estar por debajo de la presión del punto triple para garantizar que el agua congelada se sublima por lo tanto, se requiere una presión base menor a 4.56 Torr.

$$P_{\text{sistema}} < 4.56 \text{ Torr}$$

Eso como principio básico y fundamental para el proceso; sin embargo, como se trató anteriormente, la solución con otras sustancias puede provocar modificaciones cuantitativas en sus propiedades físicas, que es el caso de la mezcla de agua con sal. La temperatura a la que se congela la mezcla es de -21.12°C por lo que su punto de fusión disminuye y la presión de vapor también baja alrededor de 10^{-1} Torr.

Bajo estos preceptos, la bomba de vacío será una mecánica de paletas rotatorias, pues se llega a una presión base de 1×10^{-3} Torr, que es suficiente para los propósitos de este trabajo.

3.2.1 Diseño y construcción de Cámara

La cámara⁸ donde se lleva a cabo el proceso debe ser tal, que permita ver físicamente todos los cambios de estado de la muestra, por tal motivo, se necesitan alrededores transparentes que un tubo de Polimetacrilato de Metilo (PMAM) ó conocido por su nombre comercial Lucita proporciona. El polimetacrilato de metilo es un polímero sintético con gran resistencia mecánica y sirve como aislante térmico; son termoplásticos amorfos que al calentarse generan un flujo plástico, pues su temperatura de transición vítrea es de 105°C y comercialmente el intervalo oscila entre 85°C a 165°C (Ashby, 2005, pg.519). Adicional a esto, su presión de vapor es menor a 1×10^{-6} Torr a temperatura ambiente cumpliendo así con la condición de la ecuación (2.2). Como se va a transferir calor en alguna parte del proceso, debe tomarse en cuenta la capacidad de resistencia de altas temperaturas, no excediendo en la experimentación los 80°C.

El volumen de la cámara está determinado por la altura del cilindro de PMAM, que en este caso es de $h = (10.5 \pm 0.05)$ cm y cuyo diámetro exterior $d_{ext} = (10.16 \pm 0.05)$ cm y diámetro interior $d_{int} = (8.90 \pm 0.05)$ cm; el volumen es por lo tanto $V = (653.22 \pm 7.78)$ cm³. La Figura 3.2 muestra la cámara trasparente de PMAM que se usa para los fines de la liofilización.

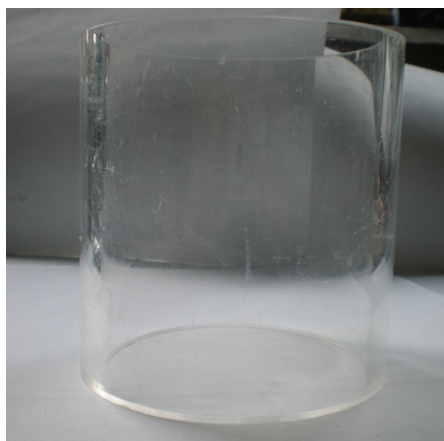


Figura 3.2. Cámara - alrededores

El cilindro de PMAM se cierra con dos tapas de aluminio, material que también cumple la condición de la ecuación (2.2). Además el aluminio es un metal que transfiere calor para aumentar su propia temperatura a razón de 910 J/kg K, que es su calor específico. En la Tabla 3.1 (Sears, 2005, pg.656) se exponen los calores específicos de las sustancias empleadas en este trabajo.

⁸ Para más detalle respecto a las medidas ver Anexo A.

Tabla 3.1. Calores específicos de sustancias usadas en el Trabajo

<i>Sustancia</i>	<i>Calor específico, c [J/kg K]</i>	<i>Calor específico molar, C [J/mol K]</i>
Agua (líquida)	4190	75.4
Hielo (cerca de 0°C)	2100	37.8
Sal (NaCl)	879	51.4
Cobre	390	24.8
Aluminio	910	24.6

La tapa superior permite la extracción de vapores del interior de la cámara gracias a la interconexión con la bomba de vacío a través de una brida; además facilita las conexiones para la medición de la presión y la temperatura de la muestra, vía atravesadores y se sellan con resina epóxica para vacío. La Fig. 3.3 muestra una vista aérea de la tapa superior con los 6 atravesadores colocados y sellados, un par de ellos destinados a la medición de la temperatura con termopar, los otros dos pares se colocan para fines que el usuario requiera. Así mismo la brida se coloca en la tapa superior con la misma resina, como se ve en la Fig. 3.4. El modelo de la brida es NW-25.



Figura 3.3. Tapa superior/Vista aérea

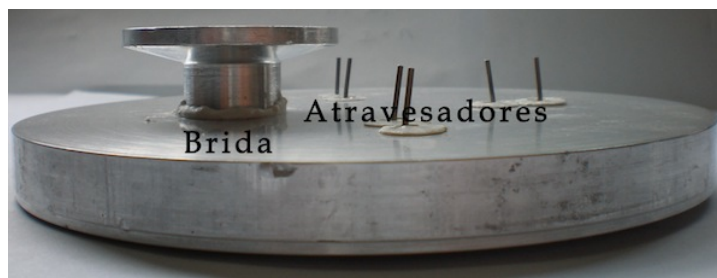


Figura 3.4. Tapa superior/Vista lateral

Como se trató en el capítulo 2 y para éstos propósitos, el material de los sellos para las tapas debe tener baja presión de vapor y al mismo tiempo soportar muy bajas temperaturas sin que se afecte sus propiedades, pues la muestra será congelada a -21°C . La Tabla 2.3 indica que los materiales idóneos son fluorosilicón y silicón, pues tienen una excelente resistencia al frío, el límite inferior de temperatura es de -50°C aproximadamente y su porcentaje de pérdida de peso es de 0.25 y 0.03 respectivamente, por lo que no se afectará la liofilización. Las dimensiones de los aros-sellos usados en el dispositivo se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.2. Dimensiones de aro-sellos

<i>Polímero</i>	<i>Cantidad</i>	<i>Diámetro interior DI [plg]</i>	<i>Incertidumbre</i>	<i>Sección transversal W [plg]</i>	<i>Incertidumbre</i>
Silicón	1	1.612	± 0.015	0.103	± 0.003
Fluorosilicón	2	3.487	± 0.024	0.103	± 0.003

Al voltear la tapa superior se tiene la imagen de la Fig. 3.5 donde se observan los atravesadores, el puerto de vacío cuya salida es donde está la brida de la Fig. 3.4 y la caja donde se coloca el aro-sello. La Fig. 3.6 muestra a la tapa con el aro-sello colocado.



Figura 3.5. Tapa superior/Vista inferior



Figura 3.6. Tapa superior/Vista inferior con sello

Por su parte la tapa inferior proporciona la vía para aumentar la temperatura directamente a la muestra por conducción, para ello se diseñó con un agujero para agregar un inserto adaptado a una brida. La Fig. 3.7 muestra la tapa inferior con la caja donde se aloja el aro-sello inferior.

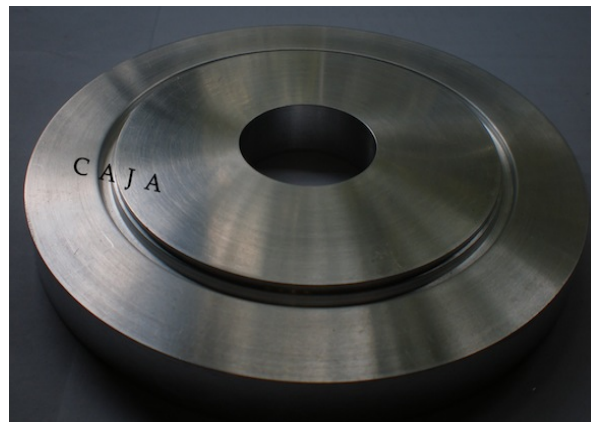


Figura 3.7. Tapa inferior/Vista aérea

El inserto y la brida se muestra en la Fig. 3.8, la primera imagen coincide con el interior de la cámara y es donde se colocará la muestra; la segunda es lo que queda al exterior y donde se instalará el inserto cilíndrico. Para alcanzar un estado de hermeticidad, se debe colocar un aro-sello de silicio al colocar la brida sobre la tapa como se muestra en la Fig. 3.9. Al colocarla se tiene la Fig. 3.10.



Figura 3.8. Tapón de tapa inferior



Figura 3.9. Tapa inferior con sello/Vista exterior y Tapón de tapa



Figura 3.10. Tapa inferior/Vista exterior completa

La Fig. 3.11 muestra la tapa inferior con el tapón y con el aro-sello puesto: la tapa inferior completa. El dispositivo armado es como la Fig. 3.12 donde se coloca ya el termopar en el interior.

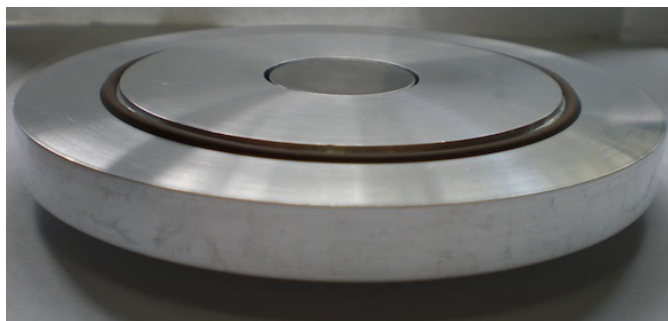


Figura 3.11. Tapa inferior con sello/Vista aérea completa



Figura 3.12. Dispositivo completo

3.3.- Recipientes

El proceso de secado al vacío es una técnica que requiere que el área del sólido a evaporar sea grande, es decir, las moléculas del agua que se desprenden de la mezcla son las que están en la superficie. El proceso se completará cuando el total del producto se haya liofilizado, por lo que el recipiente donde se contendrá la muestra debe ser tal que se maximice el área. Esta es una hipótesis que se comprobará con la experimentación. Para ese propósito se diseñaron y construyeron tres recipientes de diferente dimensión y geometría.

El material elegido fue cobre con una presión de vapor que cumple con la condición de la ecuación (2.2) y con un calor específico de 390 J/kg K, menor al del material usado en las tapas, por lo tanto, la transferencia de calor de la tapa inferior al recipiente será más rápida. Sin embargo, como en el recipiente se encontrará contenida la muestra a temperaturas menores y por lo visto en la Tabla 3.1, el hielo, el agua líquida y la sal tienen calores específicos mayores que el cobre (el del agua es casi 11 veces mayor, el del hielo lo sobrepasa en 5 y la sal en 2), entonces se pueden tomar mediciones de la temperatura de la muestra en el recipiente de cobre pero muy cercana a la muestra congelada. Con esto se mide entonces el cambio de temperatura cuando se transfiere calor del recipiente a la muestra. El termopar que registrará éstas medidas estará inserto en un agujero, fabricado en cada uno de los recipientes, a (2 ± 0.05) mm de distancia desde su centro hasta la superficie donde se contendrá la muestra⁹.

La Figura 3.13 muestra el recipiente 1, cilindro corto cuyas dimensiones son:

$$d_{int} = (4.0 \pm 0.05) \text{ cm}$$

$$d_{ext} = (4.5 \pm 0.05) \text{ cm}$$

$$h_{int} = (1.0 \pm 0.05) \text{ cm}$$

$$h_{ext} = (1.5 \pm 0.05) \text{ cm}$$



Figura 3.13. Recipiente 1 : cilindro corto

La Figura 3.14 muestra el recipiente 2 que es un tronco de cono con dimensiones:

$$d_{base\ mayor} = (4.0 \pm 0.05) \text{ cm}$$

$$d_{base\ menor} = (4.5 \pm 0.05) \text{ cm}$$

$$h_{int} = (1.0 \pm 0.05) \text{ cm}$$

$$h_{ext} = (1.5 \pm 0.05) \text{ cm}$$

⁹ Consultar anexo A para precisión en las distancias.



Figura 3.14. Recipiente 2: Tronco de cono

La Fig. 3.15 muestra el recipiente 3, que es un cilindro con dimensiones:

$$d_{int} = (1.50 \pm 0.05) \text{ cm}$$

$$d_{ext} = (2.0 \pm 0.05) \text{ cm}$$

$$h_{int} = (4.0 \pm 0.05) \text{ cm}$$

$$h_{ext} = (4.5 \pm 0.05) \text{ cm}$$



Figura 3.15. Recipiente 3: Cilindro alto

3.4.- Calentador

En el proceso, se usa un calefactor para acelerar el secado superficial; se usó un variac para variar y mantener el voltaje aplicado a un calefactor cilíndrico. La temperatura en función del voltaje se presentan en la Tabla 3.3 donde los momentos del calefactor se refiere a la enumeración de los voltaje fijos que se usaron.

Tabla 3.3. Momentos de voltaje y temperaturas

Momentos del calefactor	Voltaje [V, ca]	Temperatura [°C]
1	17.6	30
2	29.6	70
3	40.9	121
4	52.5	162
5	65.3	229

3.5.- Experimento

1. Se prepara una solución de 0.4 g de cloruro de sodio granulado(sal común) por 2 g de agua destilada. El fundamento de esto se abordó en el apartado 4 de éste capítulo. La solución resultante se vierte en alguno de los recipientes.
2. Se enfría con nitrógeno líquido la tapa inferior con ayuda de su suplemento cilíndrico hasta que alcance aproximadamente -21°C . Esto a fin de que el equilibrio térmico con la temperatura ambiente sea lento y además no afecte a la muestra al transferirle calor.
3. Se sumerge en nitrógeno líquido el recipiente ya con la solución preparada en el paso 1; se deja sumergida hasta que esté completamente congelada, esto se distingue por el color blanco que aparece.
4. Se introduce el recipiente con la muestra ya congelada en la cámara de procesos, esto es sobre la tapa inferior (previamente enfriada) y se coloca el termopar en el agujero del recipiente.
5. Se coloca el tubo de PMAM coincidiéndose con los sellos de ambas tapas. Recordar que éstos sellos son para lograr la hermeticidad de la cámara. El tubo estará en contacto con las tapas, por ello, al transferir calor, debe tomarse en cuenta que no sobrepase los 80°C como se trató en el apartado 3.2.1.
6. La temperatura inicial que registrará la muestra al momento de colocarle el termopar se encontrará alrededor de -80°C e irá ascendiendo. Cuando llegue a -21°C (con el paso 5 ya realizado) se abre la válvula para que la bomba de vacío trabaje sobre la cámara, desechando primero las moléculas del aire atmosférico al interior de la cámara y posteriormente las que se subliman.
7. Se inicia el cronómetro y se registra la temperatura de la muestra cada 10 minutos.

8. Se observa la muestra en el proceso y se elige en qué tiempo se usa el calefactor. Éste se usará cuando exista polvo en el recipiente a simple vista, a fin de que las partes más profundas de la muestra que aún no se han sublimado lo hagan.
9. Cuando se observe que la muestra ya es totalmente polvo, se cierra la válvula. Se realiza tres veces desde el primer paso.
10. Para registrar la presión en la cámara de proceso se usa un transductor de presión de termopar 536 con un intervalo de presión absoluta de 2 a 1×10^{-3} Torr (Varian Inc.). La temperatura de la muestra se registra gracias a un termopar tipo K (Níquel-Cromo).

Capítulo 4

Resultados y Conclusiones

4.1.- Resultados

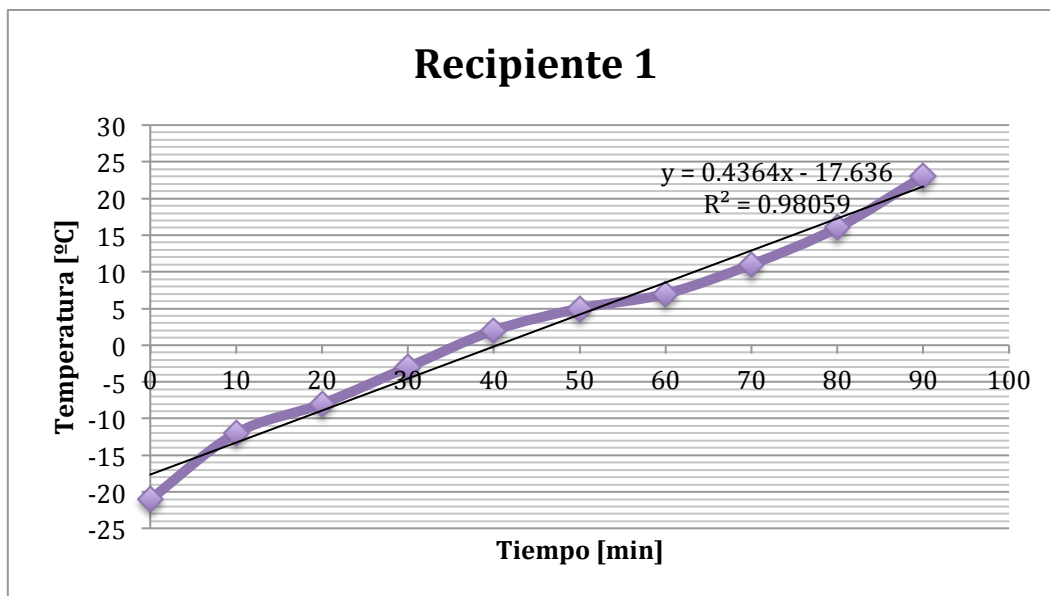
Se exponen a continuación los resultados de las medidas del experimento que lograron el objetivo de la liofilización en un menor tiempo para cada recipiente. La temperatura registrada es aquella medida del recipiente cercana a la muestra.

- Recipiente 1

Tabla 4.1. Tiempo y temperatura del proceso: Recipiente 1

Tiempo [min] \pm 0.03 min	Temperatura [°C] \pm 0.5 °C
0	-21
10	-12
20	-8
30	-3
40	2
50	5
60	7
70	11
80	16
90	23

El comportamiento del proceso se muestra en la Gráfica 1:



Gráfica 1. Temperatura vs tiempo, recipiente 1

El calefactor se emplea para acelerar el proceso superficial de secado, transfiriendo calor por conducción a la tapa superior y ésta al recipiente que contiene a la solución. Se usó en tres momentos del proceso¹⁰, uno al minuto 20 y los otros a los minutos 60 y 80. El comportamiento de la temperatura de la tapa respecto a los momentos del calefactor se muestra en el anexo B. El comportamiento se considera lineal pues su error es de $R^2=0.98$. El tiempo de secado fue de 1 hora con 30 minutos.

- Recipiente 2

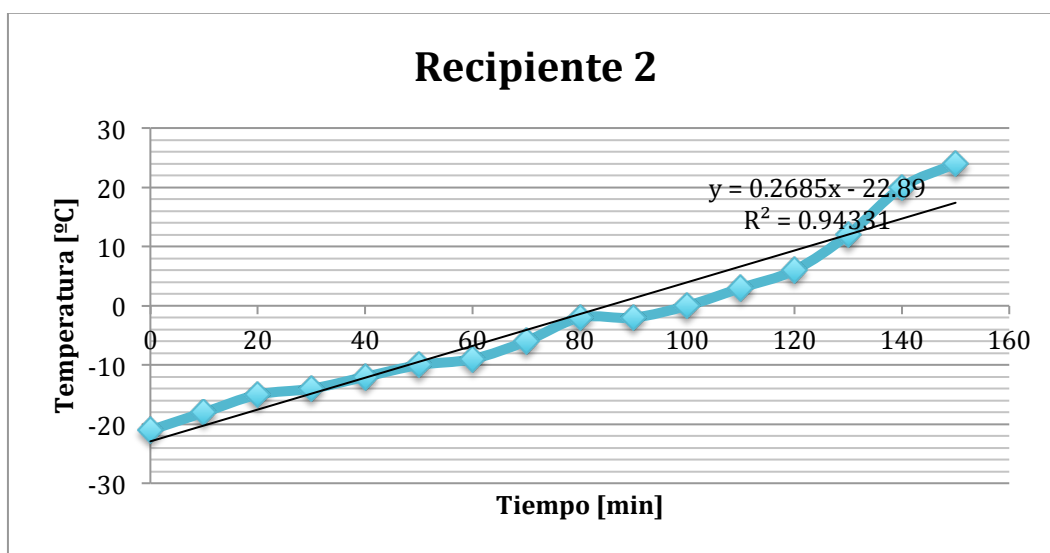
Tabla 4.2. Tiempo y temperatura del proceso: Recipiente 2

Tiempo [min] ± 0.03 min	Temperatura [°C] ± 0.5 °C
0	-21
10	-18
20	-15
30	-14
40	-12
50	-10
60	-9
70	-6
80	-2
90	-2
100	0

¹⁰ Los momentos del calefactor se refieren a los voltajes a los que se dejó funcionando y a la temperatura que alcanza con dicho voltaje, como se aprecia en la Tabla 3.2.

110	3
120	6
130	12
140	20
150	24

La Gráfica 2 muestra el comportamiento de la muestra en el recipiente 2. Debido a la geometría del recipiente donde se aminora la superficie de secado conforme pasa el tiempo, el calentador se usó en cinco momentos del proceso: el primer momento al minuto 30, el segundo al 70, el tercero a 90, el cuarto a 100 y el quinto al minuto 110 del proceso. El comportamiento de la temperatura de la tapa respecto a los momentos del calefactor se muestra en el anexo B. El comportamiento no se considera lineal pues su error es de $R^2=0.94$.



Gráfica 2. Temperatura vs tiempo, recipiente 2

El proceso de secado total ocurre en de 2 horas y 30 minutos.

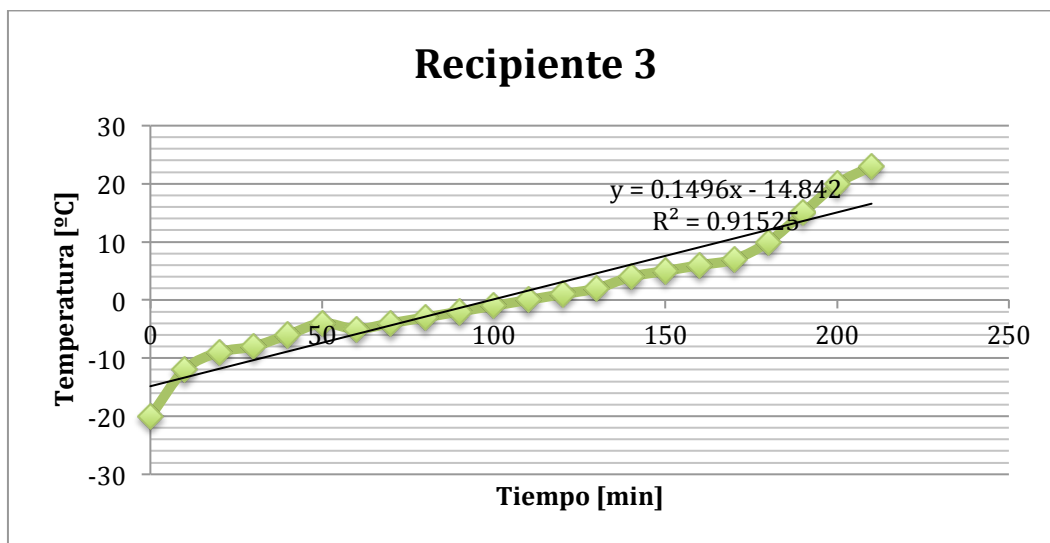
- Recipiente 3

Tabla 4.3. Tiempo y temperatura del proceso. Recipiente 3

Tiempo [min] ± 0.03 min	Temperatura [°C] ± 0.5 °C
0	-20
10	-12
20	-9
30	-8
40	-6
50	-4
60	-5

70	-4
80	-3
90	-2
100	-1
110	0
120	1
130	2
140	4
150	5
160	6
170	7
180	10
190	15
200	20
210	23

El proceso es lento y se da prioridad al bajo vacío por más tiempo y menos al calentador por tener un área superficial de secado pequeña y una longitud más grande en comparación con los otros dos recipientes por lo que el calefactor se usa mínimamente, y sólo en dos momentos, el primero al minuto 150 y el segundo al 170. Con esto se evita que la muestra congelada en el fondo se fusione por efecto del calor conducido de la tapa al recipiente 3.



Gráfica 3. Temperatura vs tiempo, recipiente 3

El error al ajuste de una función lineal es de $R^2 = 0.91$ por lo que no se considera que el comportamiento sea lineal para el recipiente 3. El tiempo total del proceso de liofilización es de 3 horas 30 minutos.

La presión de vapor es variable en el tiempo en el proceso, pero tiende a estabilizarse conforme a la presión de vapor del agua a -21°C que en éstos casos resultó de 1.24×10^{-1} Torr ya cuando sólo se encontraba la sal en polvo la presión baja a la presión base de la bomba

Se elige el proceso óptimo en el tiempo para presentarlo en las siguientes imágenes:

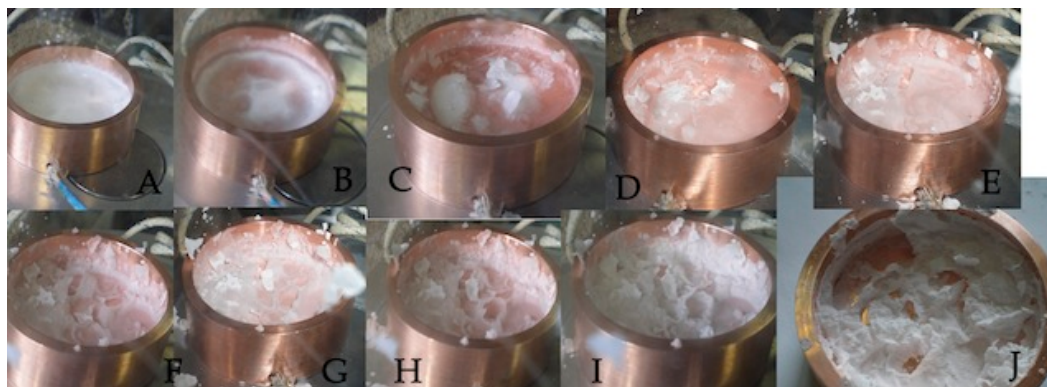


Figura 4.1. Liofilización

Imagen	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Minuto	0	20	40	50	70	100	110	130	150

En la imagen J el recipiente ya está afuera de la cámara de procesos.

Resumiendo. Se desarrolló un liofilizador con base en características físicas de la muestra. Al crear la solución de cloruro de sodio en polvo en 0.4 g y agua destilada en 2 ml y posteriormente liofilizarla para que, por principio, se obtuviera de nuevo cloruro de sodio en polvo, en todas las muestras resultó el producto liofilizado de 0.4 g, que coincide con la cantidad de masa antes de hacer la solución. La Fig. 4.2 muestra la apariencia física del cloruro de sodio antes y después del proceso de liofilización.



Figura 4.2. Cloruro de sodio antes y después de la liofilización

Microscópicamente, la diferencia entre ambas se muestra en las Figs. 4.3 y 4.4, vista con el mismo objetivo de 20x.

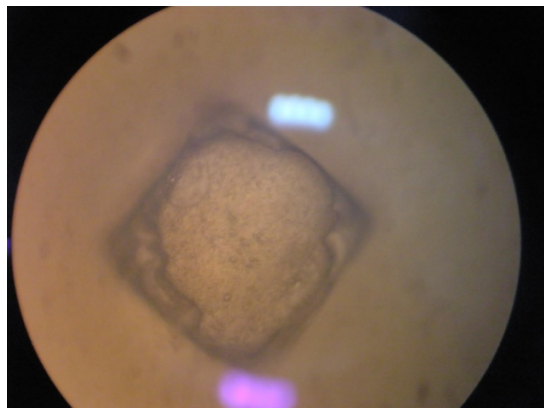


Figura 4.3. Grano de cloruro de sodio

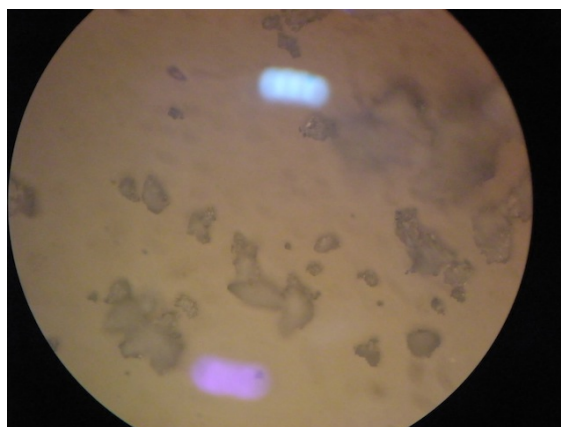


Figura 4.4. Cloruro de sodio en polvo después de la liofilización

4.2.- *Discusión*

Tomando en cuenta los datos anteriores, se muestra una tabla comparativa que exponga los parámetros que se consideran para elegir el mejor recipiente.

Tabla 4.4. Comparaciones

<i>Número de recipiente</i>	<i>Tiempo total de secado</i>	<i>Error R^2</i>	<i>Ajuste de comportamiento lineal</i>	<i>Momentos de calefactor</i>
1	1 h 30 min	0.98	Sí	3
2	2 h 30 min	0.94	No	5
3	3 h 30 min	0.91	No	2

Estos resultados implicarían que existe una relación lineal entre la temperatura de la muestra y el tiempo en el proceso. Esto es entendido debido a que la tapa inferior, aunque fue puesta en equilibrio térmico con el recipiente y con la muestra al principio del proceso, al pasar el tiempo estuvo expuesta a la temperatura ambiente, incrementándose su temperatura y cediéndole calor a la muestra. ¿Pero porqué no de la misma forma en todos los recipientes? . El uso del calefactor contribuyó a que el proceso se acelerara para poder llegar más rápido al equilibrio térmico entre el ambiente, la tapa inferior, el recipiente y la muestra; ésta influencia deriva en el comportamiento casi lineal de los tres casos de la temperatura respecto al tiempo, pero no así en la relación del tiempo del proceso, la presión base y la forma del recipiente.

La decisión de usar el calefactor en ciertos momentos del proceso fue con base en el estado físico de la muestra, es decir, la visualización a través de la cámara transparente permitió modificar la variable temperatura para que el proceso se completara más rápidamente. Al transferirle calor a la muestra lentamente, las moléculas del sólido congelado (agua) comienzan a vibrar, y así facilitan que se desprendan de la superficie.

La geometría de los recipientes se considera uno de los factores clave para la liofilización y se demuestra en los tiempos de realización del proceso. De la Tabla 4.4 el recipiente 1 es aquel con el que se obtuvo el producto liofilizado en un tiempo más corto comparado con los otros dos recipientes. Esto se explica con el área de secado, mientras mayor área, más óptimo en tiempo, esto es dado que la técnica usada necesita quitar moléculas de agua en la superficie de la muestra solidificada . Asimismo, la profundidad de los recipientes debe ser pequeña comparada con el diámetro del recipiente; en este trabajo se propuso una proporción de 1:4, 1 unidad de profundidad por 4 de diámetro, para el recipiente 1.

La relación calefactor-geometría no existe: el primero se usa para *acelerar* el proceso de secado superficial y el segundo es un factor clave para *optimizar* el proceso en tiempo. Aunque al referirse al aceleramiento del proceso, se piense en que se reduce el tiempo, no aplica en todos los casos y para geometrías distintas. Por ejemplo, en los experimentos, para el recipiente 3, al no tener una geometría adecuada, tanto en área como en profundidad, el calefactor se usó hasta casi al término del proceso y sólo para quitar moléculas por evaporación que no se hubiesen ido con la sublimación; aquí la “aceleración” del proceso, debido al calentador, se minimiza al no adecuarlo a la función que se le estableció, dar energía a las moléculas para que se desprendan más fácilmente.

Es posible determinar los parámetros de presión, temperatura y volumen para lograr la liofilización considerando previamente la naturaleza de la muestra; es decir, la liofilización debe enfocarse y partir de las características físicas y químicas de la muestra, ya teniéndolas se planeará el sistema de vacío adecuado y sobretodo se diseñarán los experimentos que permitan elegir las mejores condiciones, tanto físicas como geométricas que logren el proceso en un menor tiempo, pues un menor tiempo significa reducción de costos tanto energéticos como monetarios.

4.3.- Conclusiones

El tiempo de secado más pequeño resultó ser el del primer recipiente por lo que la hipótesis de que la geometría del recipiente (tanto en una mayor área como en una profundidad menor) de la muestra impacta directamente al proceso, siendo más óptimo en tiempo y por lo tanto en costos de operación, se demuestra. Por esto, la geometría se considera un *factor clave* en la liofilización.

Al cómo poder elegir los mejores parámetros para optimizar el proceso, éstos se encuentran en la naturaleza de la muestra, previamente se caracteriza para saber a qué se enfrenta y cómo poder adecuar la técnica con base al sistema de vacío y complementos que pudiesen brindar optimización.

La muestra-solución usada para demostrar la técnica así como el buen funcionamiento del liofilizador simple indica que el proceso es *viable* tanto cuantitativa como cualitativamente luego que resultó ser la misma cantidad de masa de cloruro de sodio antes y después así como al obtener la estructura fina de polvo producto de hacer la solución de agua con sal antes del proceso, generando con ello que los granos se hagan más pequeños.

Las adecuaciones pertinentes al liofilizador construido son referentes al diseño, como implementar una válvula que permita que el aire atmosférico entre a la cámara al haber terminado el proceso, diseñar un sistema refrigerante que permita congelar las muestras sin el peligro de que el nitrógeno líquido entre en contacto con alguna parte del cuerpo. El automatizado no se contempla pues lo que se pretende es que el proceso se entienda “desde sus entrañas” y no sólo apretar un botón y que se realice todo.

Cabe resaltar el propósito educativo. Se pretende que con base en este trabajo y con el liofilizador construido, los estudiantes tanto de licenciatura en física como de nivel medio superior vinculen sus conocimientos adquiridos y su capacidad de análisis y propuesta a las aplicaciones industriales y aún más allá, motivarlos a que orienten sus esfuerzos y sus competencias a impulsar la industria nacional en sus diversos sectores así como encaminar su futuro al logro de avances sustanciales en ciencia y tecnología que impulsen la industria actual ó, de ser posible, generar nuevas industrias que fortalezcan no sólo la posición competitiva de México traduciéndose en oportunidades de crecimiento económico y bienestar social.

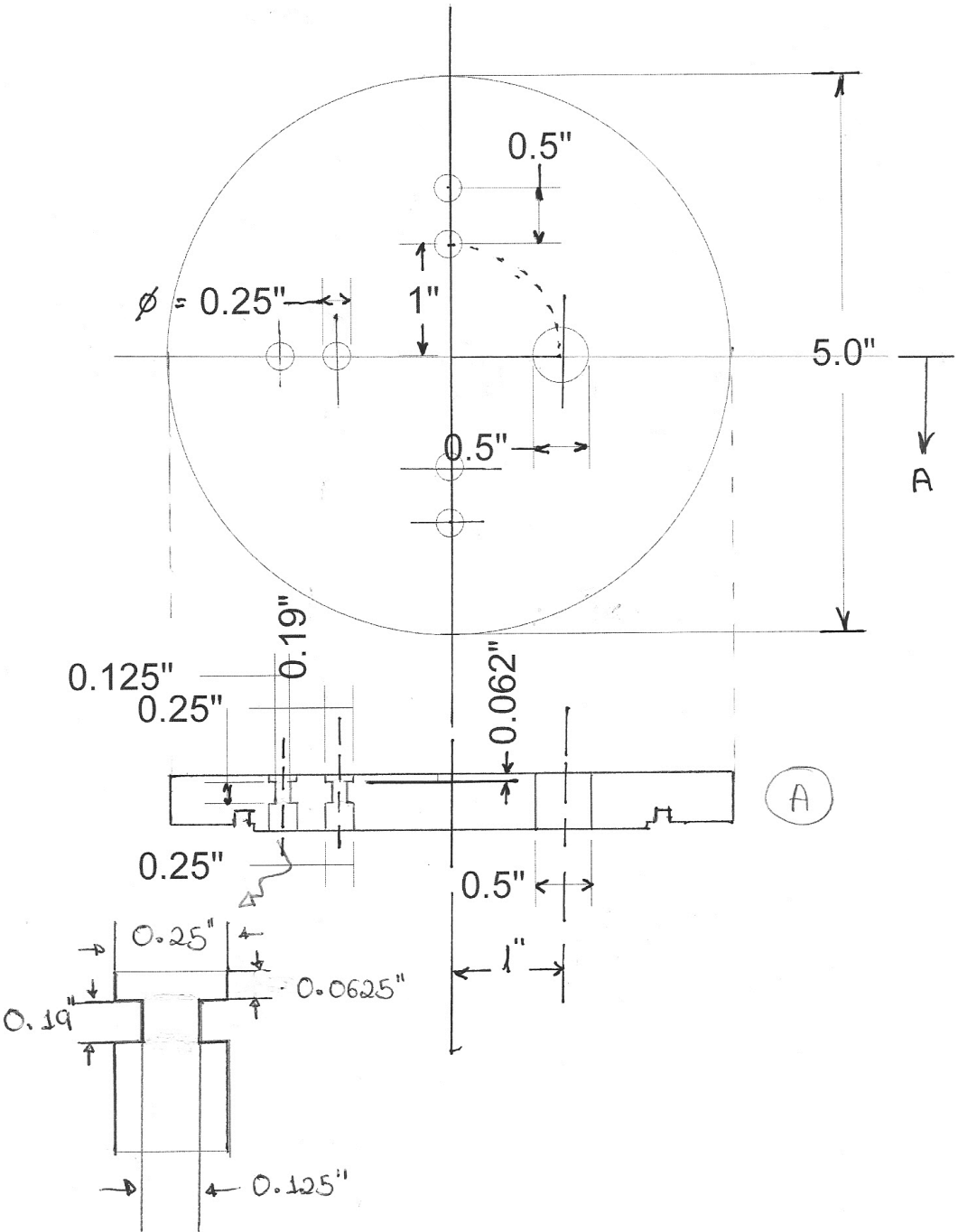
Bibliografía

- Çengel, Y., Boles, M. (2008). *Thermodynamics: an engineering approach*. Boston: Mc Grow Hill. Sexta edición
- Cabrera, E., Riveros, H. (1972). *Definiciones, conceptos, fórmulas y unidades de técnicas de vacío* en Jaidar, A. (1972)(coordinadora). *Técnicas de Vacío*, notas. México: Instituto de Física, UNAM
- Sears, Francis; Zemansky, Mark. (2005). *Física Universitaria con Física Moderna*. México: Pearson Educación. Undécima edición. Volumen 1.
- Carmona, Gerardo (2007). *Termodinámica clásica*. México: Las prensas de ciencias. Facultad de Ciencias, UNAM. Primera edición.
- Varian (1989). *Basic Vacuum Practice*. California: Varian Associates, Inc. Tercera edición.
- Varian Inc. *Vacuum Measurement*. (Manual)
- Johnson, K.W.R (1983). *Propiedades de materiales para sistemas de vacío*. Para la Sociedad Mexicana de Ciencia de superficies y vacío A.C. México: Instituto de Física, UNAM
- Bertram, Bruce (1998) en Watcher (Editor) *Kirk-Othmer Enciclopedia de Tecnología Química*. John Wiley & Sons Inc. Cuarta edición. Volumen 22
- Martínez, Nuria. *Termodinámica y cinética de sistemas alimento*. España: Universidad Politécnica de Valencia
- Fernando Aragón (2008) *Herramientas útiles para química* <http://www.freewebs.com/ultrachemistry/herramientasquimica.htm>
- Ashby, Michael F. (2005). *Materials Selection in Mechanical Design*. Elsevier. Tercera edición. ISBN 0-7506-6168-2.

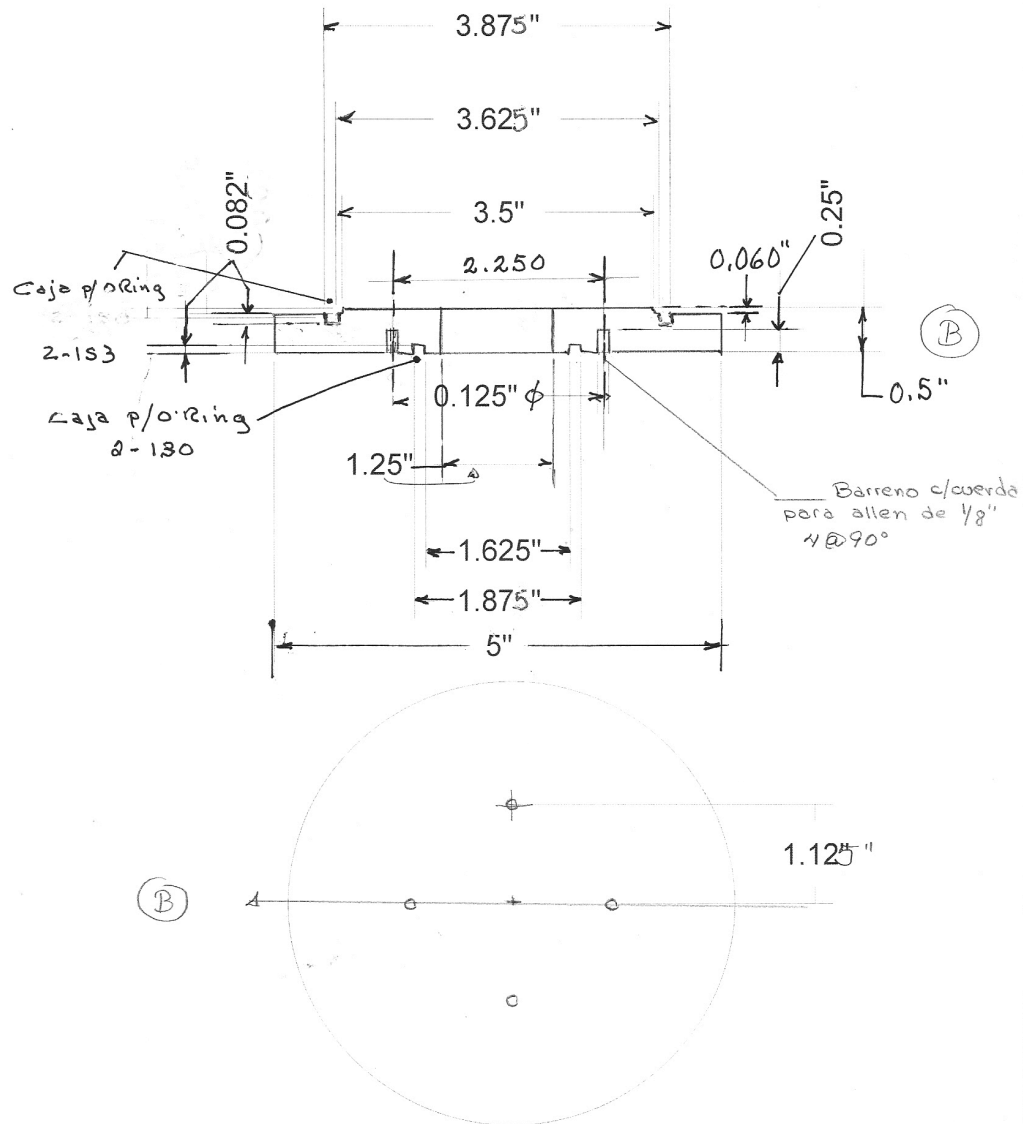
Anexo A

Diagramas

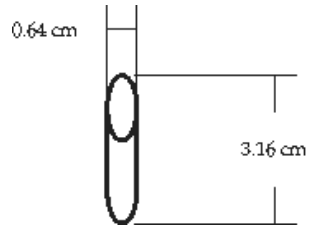
- Tapa superior



- Tapa inferior

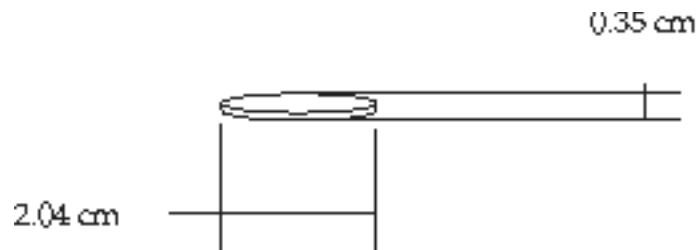


- Recipiente cilíndrico
Con una altura de aproximadamente 3.16 cm y un radio de 0.32 cm, para un volumen de 4 ml de solución.



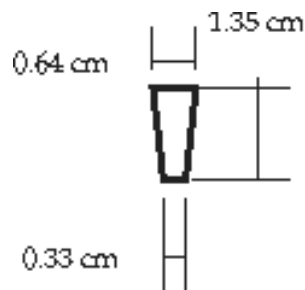
- Recipiente de placa

Con un radio de 1.02 cm aproximadamente y una altura de 0.35 cm para el mismo volumen de 4 ml.



- Recipiente de tronco de cono

Para éste recipiente se requiere una altura de 1.35 cm, un radio de base menor de 0.16 cm y radio de base mayor de 0.32 cm.



Anexo B

Mediciones complementarias

Tabla 0.1. Recipiente 1

Tiempo [min] \pm 0.03 min	Temperatura [°C] \pm 0.5 °C	Temperatura de la tapa [°C] \pm 0.5 °C
0	-21	-19
10	-12	-6
20	-8	2
30	-3	9
40	2	11
50	5	12
60	7	15
70	11	19
80	16	30
90	23	39

Tabla 0.2. Recipiente 2

Tiempo [min] \pm 0.03 min	Temperatura [°C] \pm 0.5 °C	Temperatura de la tapa [°C] \pm 0.5 °C
0	-21	-17
10	-18	-3
20	-15	4
30	-14	8
40	-12	12
50	-10	13
60	-9	14
70	-6	15
80	-2	16
90	-2	16
100	0	18
110	3	24
120	6	38
130	12	58
140	20	75
150	24	80

Tabla 0.3. Recipiente 3

Tiempo [min] \pm 0.03 min	Temperatura [°C] \pm 0.5 °C	Temperatura de la tapa [°C] \pm 0.5 °C
0	-20	-15
10	-12	-4
20	-9	3
30	-8	6
40	-6	8
50	-4	10
60	-5	13
70	-4	14
80	-3	15
90	-2	16
100	-1	16
110	0	17
120	1	18
130	2	19
140	4	21
150	5	22
160	6	22
170	7	24
180	10	29
190	15	42
200	20	47
210	23	50