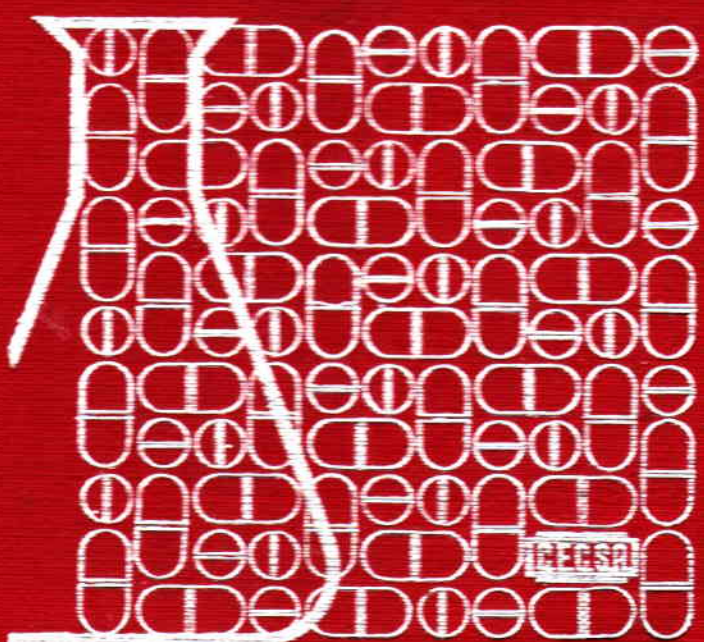
Farmacotecnia teórica y práctica

José Helman



Colaboradores

Dr. Aurelio Rodolfo Hernández

Profesor de Operaciones Unitarias de la Universidad Tecnológica Nacional, Buenos Aires, Argentina.

Dr. Hugo A. Massaldi

Profesor Titular en el Departamento de Tecnología Química, Cátedrático de Operaciones Unitarias, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

Dr. Zenón M. Lugones

Ex profesor de Industrias Farmacéuticas y de la Alimentación de la Universidad Nacional de La Plata, Argentina, y de Industrias Bioquímico-Farmacéuticas de la Universidad de Buenos Aires, Argentina. Ex decano de la Facultad de Farmacia y Bioquímica de la Universidad Nacional de Buenos Aires. Director Técnico y Director del Departamento de Investigaciones de Laboratorios Roux-Ocefa, S. A. Miembro del Comité Ejecutivo de la Fundación Roux-Ocefa. Presidente del Centro para el Aprovechamiento de los Recursos Naturales Renovables en el Area de la Salud (CARNAS). Presidente de la Sección Industrias de la Federación Panamericana de Farmacia y Bioquímica.

Ingeniero Zenón R. Lugones

Bioquímico y Farmacéutico, Universidad Nacional de Buenos Aires. Master of Sciences in Biochemical Engineering, University College, Londres. Miembro de la Ramsay Society of Chemical Engineers. Secretario del Centro para el Aprovechamiento de los Recursos Naturales Renovables en el Area de la Salud (CARNAS) y Secretario Técnico de su Sección Tecnológica.

Agradecimientos

Siento el deber de expresar mi reconocimiento y gratitud.

1. A los coautores, sin cuyo valioso concurso esta obra no hubiera sido posible.

2. A quienes me secundaron muy eficazmente en la tarea de preparación de los manuscritos, en su composición y correcciones, en la conducción de la correspondencia, mis secretarios mayores Gabriel Abalos y Beatriz C. A. Storino y también al dibujante principal, Jorge Warde, que ha interpretado con gran acierto los trabajos que le encomendara.

3. A los autores, investigadores, editores y empresas industriales que autorizaron la reproducción parcial de trabajos, dibujos, cuadros y diagramas.

4. A directivos y personal de esta editorial —CECSA— que tanto celo pusieron en la elaboración e impresión de la obra.

5. A los que en algún momento prestaron su ayuda y buena voluntad, o tuvieron palabras de aliento e interés.

6. A los seres queridos que supieron admitir con comprensión esta dedicación de tiempo completo durante años, con mengua de la que no les debió faltar con todo merecimiento.

José Helman

Prólogo

El grado de evolución alcanzado en la elaboración de medicamentos ha obligado a una revisión de los estudios y la enseñanza de la farmacia, incluyendo en forma particular los que tocan a la estabilidad y conservación, a la real disponibilidad biológica de los mismos y a las bases matemáticas, físicas, químicas, fisicoquímicas y tecnológicas de las operaciones. Como consecuencia, las principales escuelas o facultades de farmacia han modificado sus planes de estudio incorporando nuevas materias al currículum del farmacéutico y restando horas de dedicación a otras que no las requieren hoy con el mismo carácter imperioso de otros tiempos. También se han prolongado los años de estudio.

"Farmacotecnia Teórica y Práctica" se ubica en este contexto para responder dentro de su área, a los requerimientos de una enseñanza acorde con los avances científicos y tecnológicos. En ella no se ha tratado de brindar conocimientos enciclopédicos sino ofrecer en forma equilibrada una descripción coherente y concreta del desarrollo de cada uno de los temas que he considerado indispensables, expuestos en un orden y forma que permite utilizarla como libro de texto, pero con suficiente amplitud y detalle para que le resulte útil al graduado.

Se ha seguido un ordenamiento considerado como razonable por numerosos docentes e investigadores y el conjunto de la obra representa la suma del conocimiento especializado de expertos en diferentes áreas de la ciencia y práctica profesional de la farmacia y de su avanzada tecnología.

Existe una profusa y dispersa bibliografía sobre cada uno de los tópicos que integran el complejo de producción y también algunas obras de indudable valor que reúnen en mayor o menor medida, aspectos parciales del mismo, algunas veces como capítulos de verdaderas enciclopedias farmacéuticas. Esta circunstancia presenta algunos inconvenientes a estudiantes y graduados por las dificultades en acceder a las mencionadas publicaciones y coordinar sus contenidos.

Fue mi propósito, al editar esta obra, abarcar los conocimientos sobre elaboración del medicamento —con sus aspectos conexos— para cumplir tres objetivos fundamentales. Que sirviera como texto de estudio en el periodo de pregraduación, como obra de consulta para el egresado y como firme base, a modo de introducción, para encarar los estudios de graduados en diferentes especializaciones farmacéuticas como farmacia industrial, estabilidad de medicamentos, biotecnología, farmacia hospitalaria, biofarmacia, tecnología cosmética, etc. Por ello, donde corresponde se dan nociones fundamentales sobre operaciones unitarias para que sirvan a la mejor comprensión de las operacioncs farmacéuticas propiamente dichas y las bases físicas, químicas, fisicoquímicas y matemáticas que las sustentan, se insinúan lineamientos para el estudio de fórmulas, métodos para la programación y ejecución de la producción, principios de organización, normas de elaboración para asegurar el máximo aprovechamiento del fármaco. Esto mismo es un buen estímulo para que el estudiante advierta la necesidad de adquirir y asimilar conocimientos nuevos durante toda su vida, lo que le permitirá comprender los problemas que se presenten y resolverlos con idoneidad.

Cuando el estudiante emplea para su formación una obra de esta magnitud y alcance, al docente le resta más tiempo y libertad y se halla en mejores condiciones para ejercer su auténtica y positiva función de maestro guiando los estudios, alentándolos, ayudando a interpretar los aspectos que puedan parecer dudosos o confusos. De muchas de sus pá-

ginas fluyen sin esfuerzo motivos para la preparación de trabajos prácticos que contribuyen a elevar el nivel de conocimientos y facilitan el manejo de los mismos.

Atento a los mencionados objetivos, he considerado conveniente iniciar la obra con una sección para definir el campo en que se desarrolla la actividad farmacéutica, ofrecer en síntesis su evolución histórica, la formación profesional, dispositivos legales y éticos que rigen la actividad y un detalle limitado de la bibliografía más común. En una segunda sección se analizan y estudian las instalaciones y principios de organización de algunos establecimientos farmacéuticos. La tercera contiene además de nociones de farmacia física, el desarrollo de los sustentos físicos, fisicoquímicos y tecnológicos de las operaciones de que se sirve la farmacotecnia para la elaboración y control de su producción, superando la ya caduca etapa meramente descriptiva para penetrar en la intimidad de sus mecanismos y explicar las causas de su función. En esta sección, además de los capítulos de operaciones unitarias que es común hallar en los textos de tecnología general, se han incorporado otros, de gran interés farmacéutico —con cierta extensión—, como espuma y flotación, filtración en superficie, liofilización, fluidización, ósmosis invertida, esterilización. Los vehículos se consideran en la cuarta sección, la que no sólo trata del agua, de los solventes no acuosos y aceites, sino de los tratamientos a que se someten para su empleo. Un capítulo especial se destina a pirógenos bacterianos, contaminantes de agua y soluciones y de la mayor parte de los materiales que se usan en los preparados inyectables. En la quinta sección se estudian los agregados no terapéuticos como colorantes, aromatizantes, saborizantes, conservadores, antioxidantes. La consideración de los envases se efectúa en la sexta sección. La séptima comprende el estudio de las formas farmacéuticas incluyéndose capítulos especiales para el tratamiento de preparados de acción prolongada, radioisótopos, apósitos y material para uso quirúrgico como también uno para el estudio de productos para la higiene, tocador y cosméticos que se elaboran en general, bajo las mismas normas y mediante recursos qué se utilizan en la preparación de medicamentos. Una octava sección integrada por tres capítulos trata de conservación, incompatibilidades físicas y químicas y de la estabilidad de drogas y medicamentos y su predicción. En la novena se tratan los aspectos vinculados a la disponibilidad biológica de los medicamentos.

He considerado innecesario el tratamiento de formas farmacéuticas y aspectos tecnológicos que perdieron vigencia, y si bien, se mencionan ciertas presentaciones con tendencia a desaparecer por haberse superado técnicamente, ello obedece a que aún se usan algo. Sin embargo, en este caso, su tratamiento es brevísimo.

Se admite que no existen diferencias entre la tecnología de elaboración de medicamentos de uso humano y veterinario y por ello no se incluyen capítulos especiales. Cuando en algún caso existen diferencias, se señalan durante el desarrollo del tema.

Al final de cada capítulo se incluye la bibliografía consultada y toda vez que ha sido posible las obras y publicaciones que eventualmente pueden ser útiles para ampliar y profundizar los conocimientos expuestos. Asimismo, en algunos capítulos el lector hallará repetición de ciertos conceptos. Así se ha procedido por considerarlo necesario para facilitar la comprensión, exposición y/o interpretación de los temas.

No obstante ser de utilidad también para el graduado, los temas tratados cubren holgadamente el contenido de materias, tanto de interés formativo como constructivo del estudiante de farmacia. Los primeros capítulos de calidad formativa, pueden constituir la base de una materia que es común en numerosos planes de estudio, generalmente designada con el nombre de "Historia, Etica y Legislación Farmacéutica". Otros capítulos confieren conocimientos de "Farmacia Física" o "Física Farmacéutica"; dan razón de operaciones comunes con las de la industria química, la mayor parte con orientación farmacéutica, susceptibles de integrar una materia como "Introducción a la Tecnología General"; preparan para la elaboración de medicamentos satisfaciendo los requerimientos de materias como "Farmacia Práctica" o "Farmacia Galénica" y también los de "Farmacia Industrial" y finalmente ofrecen las bases para profundizar los estudios de "Estabilidad de Medicamentos" y de "Disponibilidad Biológica de los Medicamentos".

Esta es una obra que requirió mucho tiempo de trabajo e imposible de ser realizada por un solo autor. Los colaboradores para la misma, se han seleccionado entre los expertos de cada área, con años de experiencia

ya se trate de investigadores, docentes, directores de industria o eruditos en determinadas disciplinas, que pese a sus absorbentes actividades han dispuesto generosamente de su tiempo para la preparación de sus respectivos capítulos.

Con mucha pena he debido lamentar, mientras preparaba la obra, las desapariciones del Dr. G. D. Breach, del Dr. V. Nethol y del Ing. E. Virasoro; otros dos, los Dres. A. Dottori y F. E. Rodríguez, no alcanzaron a brindar sus promisorias y valiosas contribuciones. Vaya hacia ellos el sentido homenaje de esta recordación.

Cada tomo lleva al comienzo el índice de materias con su contenido. El índice analítico se halla al final de la obra y cubre el contenido de los ocho tomos.

Dado que en algunos países se emplea coma para separar los decimales, y en otros punto, se ha adoptado el segundo criterio y para evitar confusiones se ha eliminado el punto de los millares dejando en su lugar un espacio.

La compaginación, el orden o la clasificación de los temas, así como los criterios tecnológicos que se exponen pueden merecer la crítica de quienes no los comparten. A ellos les agradeceré me hagan llegar sus proposiciones y sugerencias para considerarlas en próximas ediciones y perfeccionar el contenido de la obra.

José Helman

Indice de Materias

PÁG.

Capítulo 29. Fluidización 1073

29.1. INTRODUCCION Y DEFINICIONES 1073
29.2. FLUIDIZACION PARTICULADA Y AGREGATIVA 1077
29.3. CANALIZACIONES 1078
29.4. FRACCIONAMIENTO DEL LECHO 1078
29.5. POROSIDAD MINIMA 1081
29.6. VELOCIDAD MINIMA DE FLUIDIZACION 1083
29.7. PERDIDA DE PRESION EN LECHO FLUIDIZADO 1085
29.8. EXPANSION DEL LECHO FLUIDIZADO 1085
29.9. ALTURA DE ARRASTRE CONSTANTE DE SOLIDO 1091
29.10. VELOCIDAD DE ARRASTRE 1092
29.11. UTILIZACION INDUSTRIAL DE LA FLUIDIZACION 1093

Capítulo 30. Cristalización 1103

30.1. ESTADO CRISTALINO 1103
30.2. SISTEMAS CRISTALOGRAFICOS 1104
30.3. FUNDAMENTOS TEORICOS 1106
30.4. PUREZA DEL PRODUCTO 1115
30.5. RENDIMIENTO DE LA OPERACION 1117
30.6. ENERGIA NECESARIA 1123
30.7. DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE LOS CRISTALES 1123
30.8. EQUIPOS DE CRISTALIZACION 1131
30.9. POLIMORFISMO 1139

Capítulo 31. Molienda y Tamizado 1147

31.1. INTRODUCCION 1147
31.2. MECANISMO DE LA REDUCCION DE TAMAÑOS 1148
31.3. UTILIZACION DE LA ENERGIA APLICADA—EFICIENCIA DE MOLIENDA 1148
31.4. CALCULOS DE ENERGIA NECESARIA 1149
31.5. DISTRIBUCION DE TAMAÑOS EN EL PRODUCTO DE LA MOLIENDA 1150
31.6. CARACTERISTICAS DEL MATERIAL 1152
31.7. CLASIFICACION DE LOS EQUIPOS 1156
31.8. EQUIPOS 1157
31.9. ELECCION DE UN MOLINO 1166
31.10. TECNICAS OPERATIVAS 1167
31.11. CLASIFICACION DE PARTICULAS SOLIDAS 1167

PÁG.

31.12. CARACTERISTICAS DE LOS MATERIALES GRANULARES .. 1168
31.13. DISTRIBUCION DE TAMAÑOS EN SOLIDOS GRANULARES .. 1171
31.14. ANALISIS POR TAMIZADO 1173
31.15. PRESENTACION DE LOS RESULTADOS DEL TAMIZADO .. 1178
31.16. APLICACIONES DEL ANALISIS POR TAMIZADO 1181
31.17. DIAMETRO MEDIO DE PARTICULAS 1181
31.18. SUPERFICIE ESPECIFICA 1183
31.19. NUMERO DE PARTICULAS 1183
31.20. EQUIPOS INDUSTRIALES DE TAMIZADO 1183

Capítulo 32. Mezclado y Agitación 1189

32.1. INTRODUCCION 1189
32.2. CLASIFICACION DE LOS SISTEMAS DE MEZCLADO 1189
32.3. SISTEMAS LIQUIDOS DE UNA SOLA FASE 1190
32.4. SISTEMAS GAS-LIQUIDO 1202
32.5. SISTEMAS DE LIQUIDOS INMISCIBLES (DOS FASES) 1203
32.6. SISTEMAS SOLIDO-LIQUIDO 1204
32.7. CAMBIO DE ESCALA 1205
32.8. TIEMPO DE MEZCLADO DE FLUIDOS 1210
32.9. SISTEMAS SOLIDOS 1215

Capítulo 33. Extracción 1229
..... 1229

Primera Parte: Extracción Líquido-Líquido

33.2. GENERALIDADES 1232
33.3. EQUILIBRIO 1233
33.4. OPERACION POR CONTACTO DISCRETO 1236
33.5. OPERACION POR CONTACTO DIFERENCIAL 1240
33.6. EQUIPOS INDUSTRIALES 1245
33.7. EQUIPOS DE LABORATORIO (PERFORADORES) 1252

Segunda Parte: Extracción Sólido-Líquido

33.8. GENERALIDADES 1252
33.9. EQUILIBRIO 1253
33.10. OPERACION POR CONTACTO DISCRETO 1254
33.11. OPERACION POR CONTACTO DIFERENCIAL 1258
33.12. EQUIPOS 1258

Capítulo 34. Refrigeración 1265

34.1. PRODUCCION DE FRIO POR COMPRESION Y POR ABSORCION 1265
34.2. UNIDADES DE REFRIGERACION 1266
34.3. COEFICIENTE DE EFICACIA 1266
34.4. CALCULO DE UNA UNIDAD DE REFRIGERACION POR COMPRESION 1267
34.5. PROCEDIMIENTOS UTILIZADOS PARA MEJORAR EL EFECTO FRIGORIFICO 1271
34.6. FLUIDOS REFRIGERANTES 1273
34.7. CONSERVACION POR EL FRIO 1273

34.8. ALTERACIONES PROVOCADAS EN LA CELULA POR EL ENFRIAMIENTO 1274
34.9. ENFRIAMIENTO Y CONGELACION EN BIOLOGIA (CRIOBIOLOGIA) 1274
34.10. CALCULOS NECESARIOS PARA LA APLICACION DEL FRIO.. 1278

Capítulo 35. Esterilización 1285

35.1. INTRODUCCION HISTORICA Y DEFINICIONES 1285
35.2. ESTERILIZACION POR EL CALOR 1287
35.3. ESTERILIZACION POR AGENTES QUIMICOS 1312
35.4. ESTERILIZACION POR RADIACIONES IONIZANTES 1320
35.5. ESTERILIZACION POR FILTRACION 1329
35.6. CONTROL DE ESTERILIDAD 1339

(El *índice analítico* de toda la obra se hallará al finalizar el octavo tomo).

Capítulo **29**

Fluidización

AURELIO R. HERNANDEZ

29.1. INTRODUCCION Y DEFINICIONES

Supongamos un material granular, como la arena fina y seca, dispuesta en el interior de un recipiente cilíndrico, sostenida por un plato poroso y a cuyo través, de abajo hacia arriba, se hace pasar una corriente fluida, digamos aire (Fig. 29.1). A bajas velocidades del gas, la columna de sólido granular se comporta según el esquema conocido de un lecho fijo, sin modificar su altura. Las partículas que forman el lecho permanecen en su lugar, apoyadas unas en otras sin ser perturbadas, por el pasaje del fluido que lo hace a través de pequeños canales, sinuosos, de acuerdo a la porosidad característica del lecho. En ese recorrido, el fluido va perdiendo por fricción su energía de presión y adecuadas tomas de presión, antes y después del lecho, permitirían leer el valor de dicha pérdida con el auxilio de un manómetro diferencial.

La experiencia muestra que los valores que se obtienen para Δ/PZ_e dependen de la porosidad del lecho y de la velocidad superficial del gas. En condiciones de flujo laminar es de aplicación la ecuación de Kozeny-Carman (3, 12) que puede escribirse:

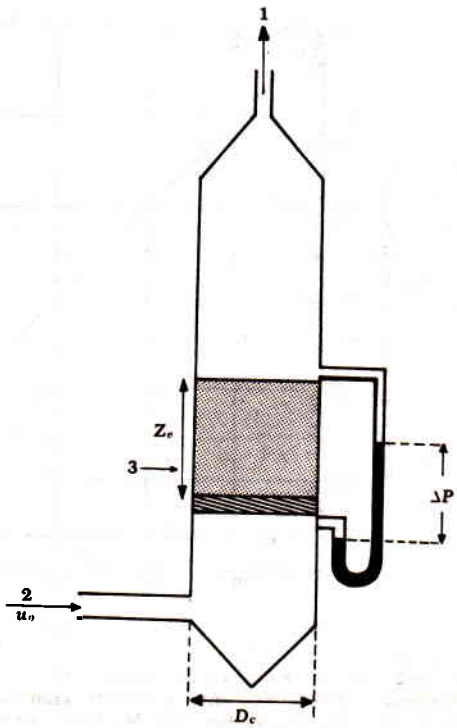


FIG. 29.1. 1 y 2, aire; 3, lecho.

$$\frac{\Delta P}{Z_e} = C\,\frac{u_o \cdot \mu \cdot (1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \cdot \varepsilon^3 \cdot g_c} \qquad [1]$$

siendo:

$\Delta P/Z_e$ = pérdida de presión a través del espesor Z_e de lecho,
u_o = velocidad media superficial del fluido en conducto vacío,
μ = viscosidad del fluido,
ε = porosidad del lecho,
d_p = diámetro de la partícula,
g_c = factor de conversión de la Ley de Newton,
C = constante (según Carman, C = 150; según Lewis, $C = 144$).

Cuando la partícula que constituye el lecho no fuese de forma esférica se deberá tomar como valor de d_p el del diámetro de la esfera de volumen equivalente, que se calcula con la expresión:

$$d_p = \frac{6V}{\lambda A_p} = \frac{6V}{A_e} \qquad [2]$$

en donde:

A_p = área de la partícula,
A_e = área de la esfera de volumen equivalente,
V = volumen de la partícula,
λ = factor de forma de la partícula.

Para valores altos del Re, flujo turbulento, la ecuación a aplicar es la denominada ecuación de Blake-Plummer:

$$\frac{\Delta P}{Z_e} = \frac{1.75 \cdot \rho \cdot u_o^2 \cdot (1-\varepsilon)}{d_p \cdot \varepsilon^3 \cdot g_c} \qquad [3]$$

siendo:

ρ = densidad del fluido.

Ambas Ecs., [1] y [3], pueden presentarse, en general, bajo forma de una relación del tipo: factor de fricción—Número de Reynolds

$$f_p = \frac{d_p \cdot \Delta P \cdot \varepsilon^3 \cdot g_c}{\rho \cdot Z_e \cdot u_o^2 \cdot (1-\varepsilon)^{3-n}} = \phi\,\mathrm{Re} \qquad [4]$$

en donde el valor de n varía entre 1 para flujo laminar y 2 para flujo turbulento completamente desarrollado. En el diagrama de la Fig. 29.2 (Leva) puede verse la representación de la Ec. [4]. Del recuadro de la parte superior derecha puede extraerse el valor de n a utilizar. Para cada valor del Re, se puede obtener el correspondiente valor de f_p y así por aplicación de la [4], calcular

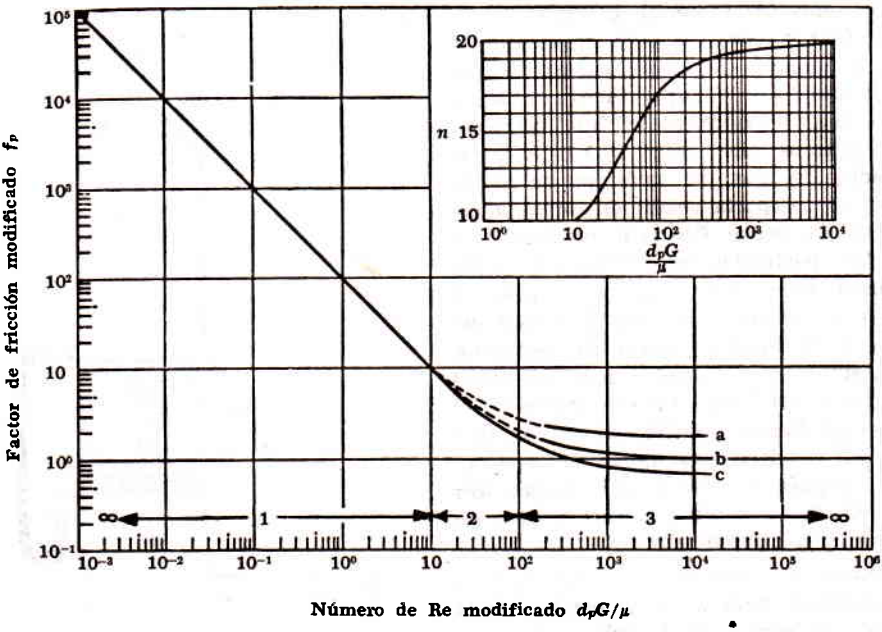


Fig. 29.2. Factor de fricción, modificado, f_p, *versus* número de Re (4). 1, Flujo laminar. 2, Flujo de transición. 3, Flujo turbulento. a, Aloxite, gránulos de MgO, etc. b, Alundum, yeso, etc. c, Celite, porcelana, vidrio, etc. (*De Fluidization por M. Leva. Reproducido con autorización de McGraw-Hill Book Co., copyright 1959*).

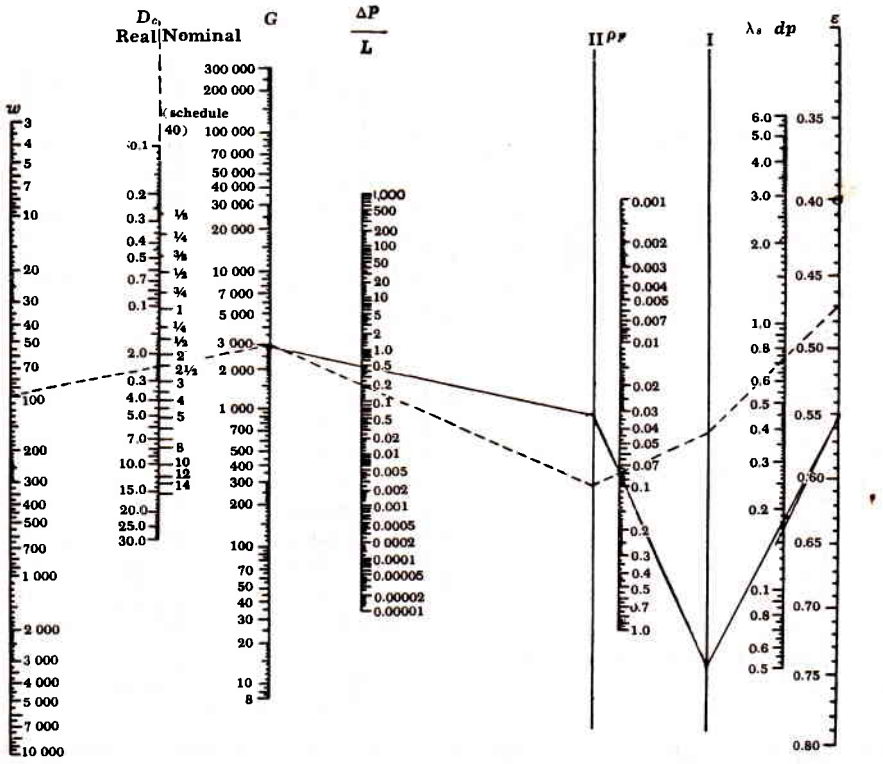


Fig. 29.3. Nomograma para estimar la pérdida de presión a través de lechos estáticos en el rango de flujo turbulento (4) w = en libras/hora, velocidad de fluido; D_c = pulgadas, diámetro de cámara o conducto; G = libras/hora · pie², caudal de fluido; $\Delta P/L$ = libras/pulgada² · pie, caída de presión por unidad de altura de lecho; ρ_f = densidad del fluido en libras/pie³; $\lambda_s dp$ = diámetro equivalente de la partícula por el factor de forma λ en pulgadas; ε = porosidad del lecho. (*De Fluidization por M. Leva. Reproducido con autorización de McGraw-Hill Book Co., copyright 1959*).

el valor de ΔP que corresponda esperar. En las Figs. 29.3 y 29.4 se dan dos nomogramas, también propuestos por Leva, que permiten una rápida estimación de la pérdida de presión a través de lechos.

Al aplicar la Ec. [4] a aquellos casos en que el fluido es un gas, tropezamos con el inconveniente de que ρ, densidad del gas, no permanece constante a lo largo del equipo. Por ello corresponde que dicha ecuación, para fluidos compresibles sea aplicada a un diferencial de altura de lecho, a través del cual, en razón de su pequeñez, podemos suponer no hay variación en la densidad del fluido. Obtenido así el ΔP para ese diferencial correspondería calcular un nuevo valor de densidad para el valor de presión, que resulta de disminuir la presión original en el valor ΔP hallado. Ese nuevo valor de densidad se aplicaría al diferencial de altura siguiente para hallar otro valor de ΔP. Este procedimiento se debe entonces repetir las veces que sea necesario para llegar a recorrer toda la altura del lecho. Evidentemente este método es largo y tedioso y por ello es recomendable replantear el problema inicial considerando la densidad del gas como una variable y obtener así la ecuación siguiente (Leva) para fluidos compresibles:

$$p_1^2 - p_2^2 = \frac{2 \cdot \beta \cdot R \cdot G \cdot T}{g_c \cdot PM} \left(l_n \frac{v_2}{v_1} + \frac{2 f_p \cdot (1 - \varepsilon)^{3-n}}{\varepsilon^3 \cdot d_p} Z_e \right) \qquad [5]$$

siendo:

G = velocidad másica del fluido,
β = factor de compresibilidad del gas,
p_1, v_1 = presión y volumen específico del gas en la sección 1,

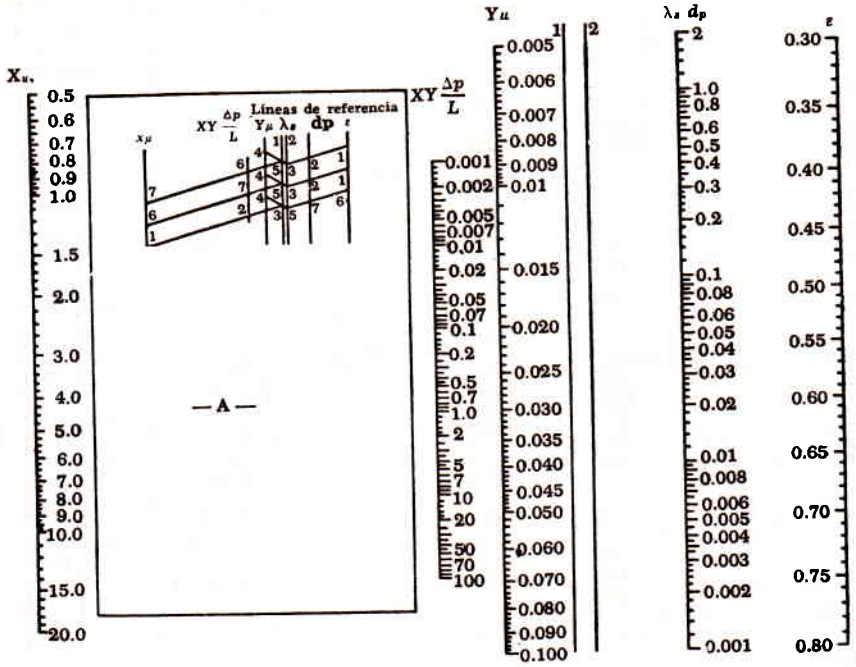


FIG. 29.4. Nomograma para estimar la pérdida de presión a través de lechos estáticos en el rango de flujo laminar (4). Xu = velocidad lineal en pies/segundo; XY $\Delta P/L$ = pérdida de presión por unidad de altura de lecho en libras/pulgada² pie; $Y\mu$ = centipoises, viscosidad del fluido; $\lambda_s dp$ = diámetro equivalente de la partícula por factor de forma λ, en pulgadas; ε = porosidad. A. Forma de usar el nomograma: seguir el trazado de líneas uniendo los puntos de ejes de acuerdo a la numeración creciente. que se indica en cada caso de modo que al utilizar los datos conocidos se llegue al valor buscado indicado por el Núm. 7. (*De Fluidization por M. Leva. Reproducido con autorización de McGraw-Hill Book Co., copyright 1959.*)

p_2, v_2 = presión y volumen específico del gas en la sección 2,

PM = peso molecular del gas,

R = constante de los gases,

T = temperatura absoluta del gas.

Si el lecho estuviera constituido por partículas de distinto tamaño en las expresiones anteriores en lugar de d_p se utilizará el valor de diámetro medio efectivo, definido según

$$d_{pm} = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{pi}}} \qquad [6]$$ (véase capítulo de Molienda y Tamizado)

en donde x_i es la fracción en peso de partículas, a las que adjudicamos el diámetro medio d_{pi}, valores obtenidos al someter una muestra del material a un análisis granulométrico por tamizado.

La Ec. [4] ha sido presentada por Ergun (13) en la forma conocida precisamente como Ecuación de Ergun para hacer resaltar los componentes viscosos y cinéticos en la pérdida de energía a través del lecho estático:

$$\frac{\Delta P}{Z_e} g_c \frac{d_p}{\rho_f \cdot u_o^2} \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} = 150 \frac{1-\varepsilon}{\mathrm{Re}} + 1.75 \qquad [7]$$

A bajos valores del Re, el miembro derecho de [7] se reduce al primer término y nos lleva a la Ec. [1] con $C = 150$, mostrando que el proceso está controlado por las fuerzas viscosas. Por el contrario a altos valores del Re, la Ec. [7] se transforma en la [3] con control por parte de las fuerzas inerciales y anulación de las fuerzas viscosas [4]. El primer miembro de [7] sigue teniendo la forma de un factor de fricción modificado.

Retomando el ejemplo del aparato de la Fig. 29.1, si ahora comenzamos a incrementar la velocidad del gas, el valor de $\Delta P/Z$ irá en aumento, alcanzándose una situación en que la pérdida de presión en el gas iguala a la fuerza de gravedad y las partículas aparecerán suspendidas en el gas, desconectadas entre ellas y animadas de movimientos al azar, en todas direcciones. Se ha alcanzado el estado de fluidización que en ese instante inicial se denomina de "fluidización incipiente".

En ese estado el sistema gas-sólido se comporta como un fluido y, precisamente, como un líquido. Toma la forma del recipiente que lo contiene, con una superficie libre definida que recuerda la que presenta un líquido de alta viscosidad en ebullición.

A condiciones definidas de geometría del recipiente, dimensiones de partículas y velocidad de gas, se pueden atribuir al sistema valores definidos y reproducibles de densidad, capacidad calórica, porosidad, viscosidad, conductividad térmica e incluso ejercerá sobre la base que soporta al lecho, una presión "hidrostática" calculable como producto de la densidad del lecho por su altura.

Ya fluidizado, el lecho permanecerá en ese estado, que se conoce como de "fluidización en fase densa", mientras no se varíe la velocidad del gas. Si se la disminuye volveremos a la situación de lecho fijo y ese cambio de lecho fijo a fluidizado y viceversa, puede ser realizado todas las veces que queramos.

Si por el contrario seguimos aumentando la velocidad del gas, observaremos que el lecho comienza a expandirse, ya que el gas capta las partículas pequeñas del lecho y las levanta por encima de la superficie libre. Se forma así una fase diluida por encima de otra fase densa. Decimos que el sistema está en estado de "fluidización en dos fases", situación inestable, con pérdida de partículas que son arrastradas por el gas. A mayor velocidad de gas, el lecho entero es arrastrado por el fluido y estamos en una condición de "transporte neumático".

Representando en escalas logarítmicas la caída de presión en función de la velocidad de gas para todas las situaciones descritas, se obtiene la Fig. 29.5 para un sistema de comportamiento ideal. La experiencia muestra que el pasaje de una situación a otra, de las cuatro descritas anteriormente, no siempre se produce en forma suave sino que, por el contrario, en la generalidad de los sistemas ocurren perturbaciones que alteran el esquema simple (7). Tales irregularidades no son reproducibles y varían en forma no predecible aun para el mismo sistema. No obstante, lo visto anteriormente sirve como descripción cualitativa en términos generales del comportamiento del sistema fluido-sólido.

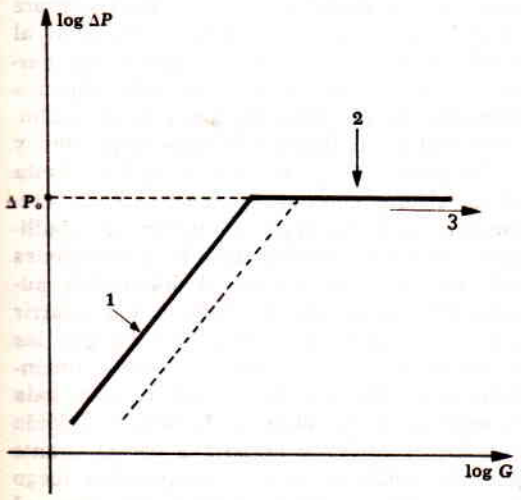


Fig. 29.5. Caída de presión en función de velocidades de flujo para un sistema ideal. 1, lecho fijo; 2, lecho fluidizado; 3, transporte neumático.

29.2. FLUIDIZACION PARTICULADA Y AGREGATIVA

Para un sistema en estado de fluidización densa, pueden presentarse dos posibilidades de flujo, según sea el tipo de fluido y las características del sólido.

Tendremos "fluidización particulada o cohesiva" cuando el fluido sea un líquido y en ella, las partículas se muevan al azar, en forma individual, recorriendo distancias que se incrementarán al aumentar la velocidad del líquido, en todas direcciones, pero siempre separadas unas de otras.

Por el contrario, cuando el sistema sea gas-sólido, el fluido atraviesa el lecho como burbujas que pueden, o no, contener partículas sólidas en su interior. Las partículas que forman el lecho parecen moverse formando agregados y no se puede discernir un camino que ellas recorran separadas de sus ve-

cinas. Tales agregados se rompen para permitir el paso de las burbujas gaseosas y se vuelven a formar nuevos agregados. Este es el caso de "fluidización agregativa". La característica distintiva es entonces un sistema de dos fases coexistentes (sistema heterogéneo) Wilhelm y Kwauk (9) han propuesto tomar al valor del número de Froude ($u_f^2/g \cdot d_p$) como indicativo del tipo de flujo. Así, con $Fr < 1.0$ tendremos fluidización particulada; por el contrario para $Fr > 1.0$ la fluidización será agregativa (u_f es la velocidad superficial del fluido).

Todavía no se ha aclarado definitivamente qué es lo que lleva a un tipo u otro de flujo. En general, si la diferencia en las densidades de ambos componentes del sistema (sólido y fluido) es muy grande, el comportamiento será hacia la "fluidización agregativa", en tanto para diferencias pequeñas de densidades, tendremos "fluidización particulada" (6).

29.3. CANALIZACIONES

Determinados sistemas presentan, en ocasiones, anormalidades en su comportamiento. Una de las más comunes es la posibilidad de que se establezcan canalizaciones en el lecho. En esos casos, se forman caminos de diámetro apreciable, libres de sólido para el pasaje del fluido con el consiguiente brusco descenso en el valor de ΔP a través del lecho. A mayores canalizaciones, menores valores de ΔP. Estaríamos así siempre por debajo de los valores de ΔP calculados a partir del peso del lecho. La canalización puede extenderse a través de todo el espesor del lecho o bien desaparecer al cabo de un cierto recorrido como se ve en la Fig. 29.6. A los costados del canal, el sólido puede estar fluidizado o no. La formación de canalizaciones en el lecho supone velocidad del fluido variable en distintos puntos de la misma sección, perfiles de temperatura cambiantes, deficiente contacto sólido-fluido, o sea, condiciones no homogéneas que llevan a una menor eficiencia de equipo. Numerosos trabajos (4, 5, 8, 20, 24, 26) han mencionado las siguientes variables como influyendo en la tendencia a canalizar de los sistemas: tamaño de partículas, distribución de tamaños, forma, densidad y humedad del sólido, diámetro de la cámara de fluidización, diseño de la entrada de gas (la placa porosa ofrece menor canalización que orificios o boqueras) y ángulo de las paredes del cono inferior.

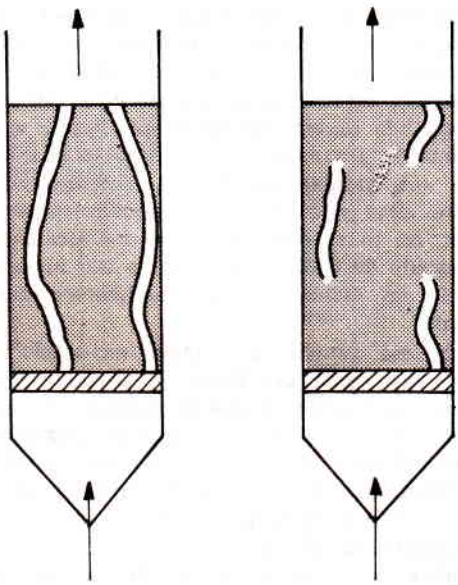


FIG. 29.6. Formación de canales en lecho fluidizado.

29.4 FRACCIONAMIENTO DEL LECHO

Esta es otra anomalía que se presenta en algunos sistemas y que consiste en la aparición en el lecho, de capas alternas de gas y de sólidos, por un proceso estrechamente vinculado al diseño del equipo. Casi siempre se trabaja con una altura de lecho igual al diámetro de la cámara, condición que permite una fluidización normal, con pequeñas burbujas de gas subiendo a través del lecho, rompiéndose al llegar a la superficie libre y "salpicando" entonces hacia arriba, hasta cierta altura, algunas partículas sólidas (semejanza con un líquido viscoso en ebullición). Si ahora modificamos las dimensiones del equipo, disminuyendo el diámetro y aumentando la altura del lecho, va a ocurrir que, al alcanzar cierta velocidad del gas, las burbujas de éste tenderán a coalescer uniéndose hasta formar masas que ocupen toda la sección de la columna. El sólido dividido en bloques, asciende empujado por el tirante gaseoso, como un todo, y se romperá luego de un cierto recorrido para dejar pasar al gas, cayendo en forma de lluvia de partículas y agregados. Como en el caso de las ca-

nalizaciones pronunciadas, tenemos un sistema heterogéneo con todas las variaciones erráticas que eso supone en los valores de temperatura, velocidades, etc.

El equipo puede adquirir, incluso, una severa vibración y sufrir daño erosivo en sus paredes en proporciones apreciables. Evidentemente, para muchas aplicaciones es una situación no conveniente y por ello es necesario conocer la altura de lecho que, para un diámetro determinado, causará tal fraccionamiento del sistema gas-sólido y estar en condiciones de diseñar correctamente el equipo.

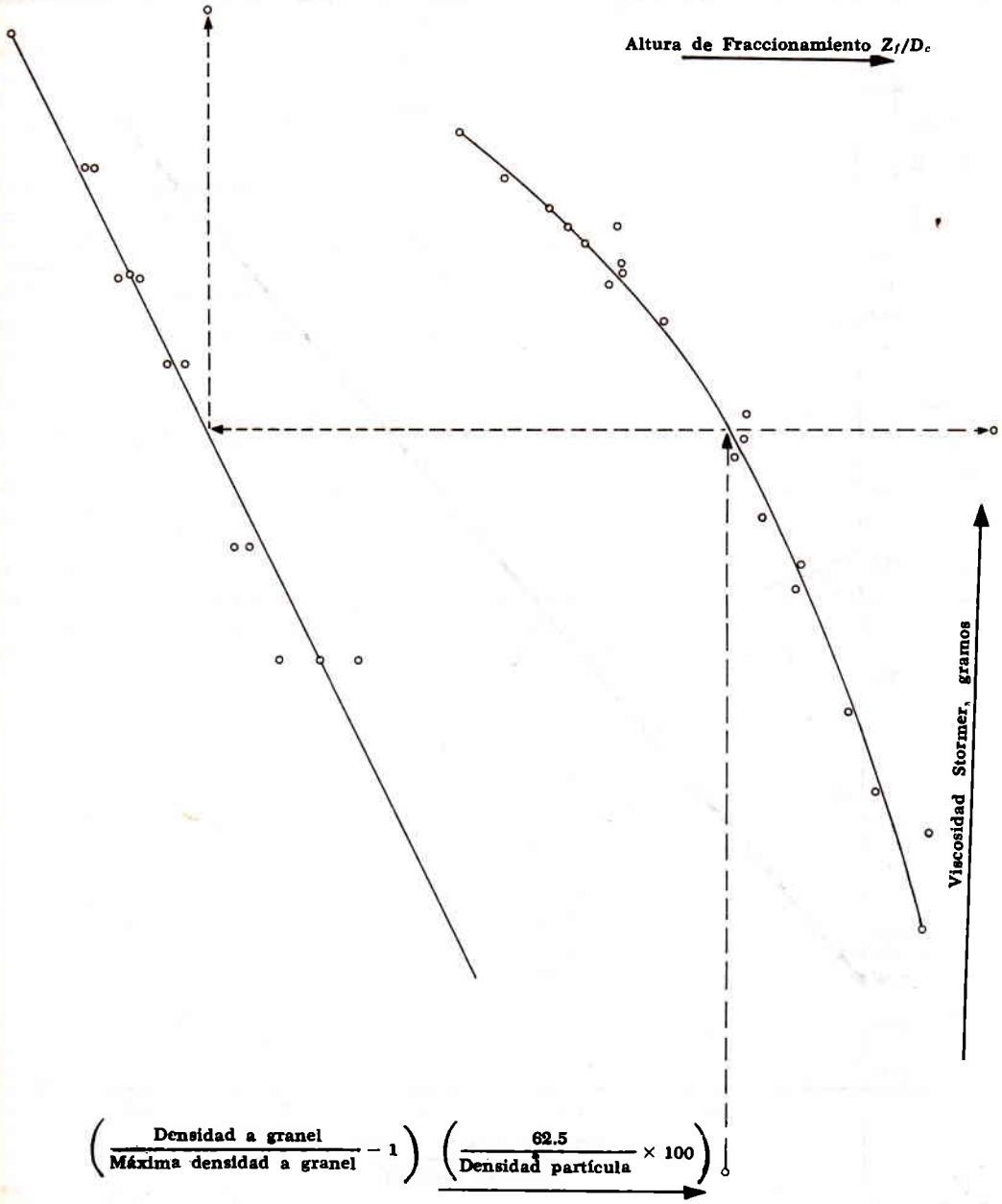


FIG. 29.7. Altura de fraccionamiento (8). (*Reproducido con autorización de Ind. Eng. Chem. Copyright de American Chemical Society.*)

Trabajos de Matheson, Herbst y Holt (8) han relacionado ciertas propiedades del lecho como son, viscosidad de lecho (medida en Viscosímetro Stormer, (ver Perry, *Chemical Engineers' Handbook*, 3a. Ed. Págs. 1197-1200) y densidad de lecho a la altura de fraccionamiento buscada según se ve en los gráficos de las Figs. 29.7 y 29.8. Yagi y cols. (16) han propuesto la correlación

$$Z_f = 1.18\, D_e \cdot (d_p \cdot \rho_s)^{-0.3} \qquad [8]$$

con buenas concordancias entre valores calculados y experimentales. ρ_s es la densidad del sólido.

Otro enfoque, debido a Zenz (20) relaciona propiedades angulares de los materiales granulares que forman los lechos considerando el ángulo de fricción interna del sólido y propone, con buenos resultados:

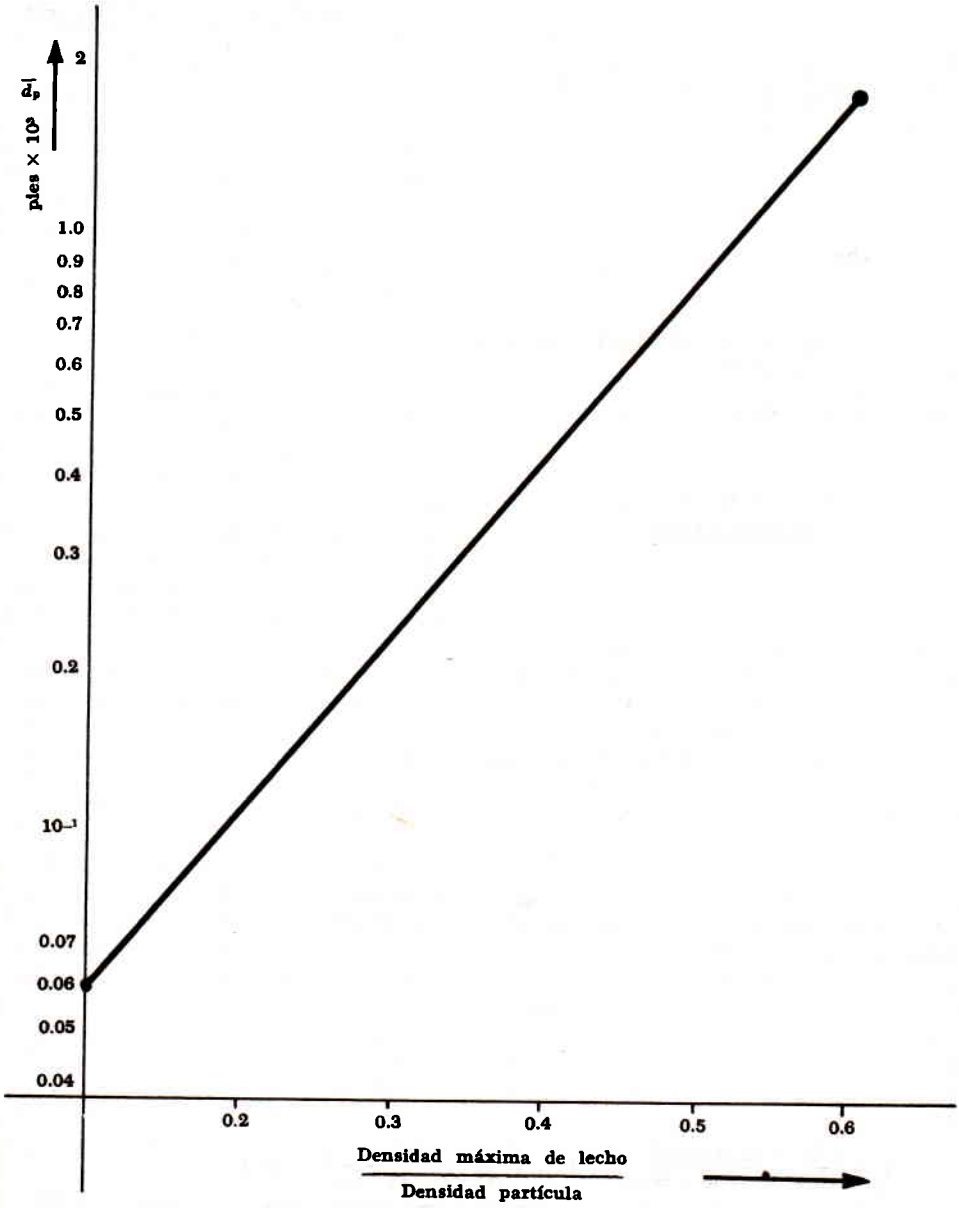


Fig. 29.8. Densidad máxima de lechos porosos (8). (*Reproducido con autorización de Ind. Eng. Chem. Copyright de American Chemical Society.*)

$$tg \cdot \phi = Z_f/D_c \qquad [9]$$

siendo:

D_c = diámetro de cámara o columna que contiene al lecho,

Z_f = altura de lecho para que se produzca fraccionamiento,

ϕ = ángulo de fricción interna del sólido.

El ángulo de fricción interna del sólido describe el equilibrio dinámico que se establece entre las partículas de un material o una masa entera de material pulvurento, moviéndose por encima de una masa pulverulenta estacionaria del mismo material contenido en una tolva o embudo. Véase Fig. 29.9.

En el trabajo de Zenz se pueden encontrar métodos para determinar el valor de ϕ como asimismo en Terzaghi y Peck, *"Theoretical Soil Mechanics in Engineering Practice"*, J. Wiley and Sons, o bien en D. P. Koynir, *"Soil Mechanics"*, McGraw Hill, 2a. Ed.

De los tres procedimientos indicados para predecir el valor de Z_f todavía no tenemos suficientes elementos como para decidir cuál debe preferirse, y es recomendable aplicar dos de ellos, de acuerdo a las variables de que se disponga, para fijar con mayor seguridad el límite de altura de lecho.

En lo que se refiere a la velocidad de gas que, para dimensiones determinadas de altura de lecho y diámetro de cámara señala el inicio del fraccionamiento, se puede utilizar la expresión propuesta por Agarwal y Storrow (5):

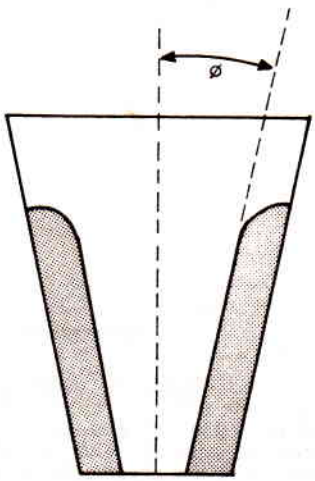


FIG. 29.9. Angulo de fricción interna, ϕ.

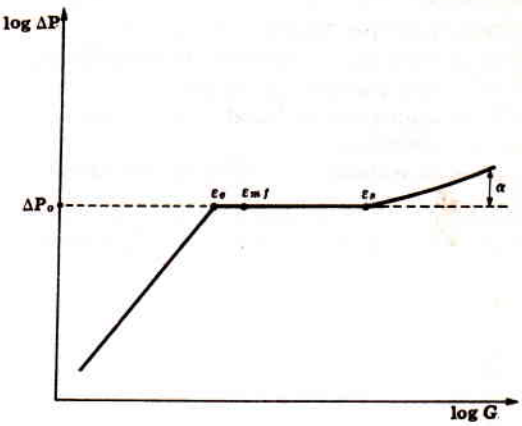


FIG. 29.10. Apartamiento de la idealidad por fraccionamiento del lecho.

$$u_f = 6.8 \cdot \frac{u_m^{0.6}}{Z^{0.8}} \qquad [10]$$

siendo:

u_f = velocidad de gas para inicio de fraccionamiento en el lecho, en $\frac{\text{pies}}{\text{segundo}}$

u_m = velocidad de gas para fluidización mínima, en pies/segundo y

Z = altura de lecho en pies.

Las experiencias muestran que al aumentar Z/D_c disminuye u_f y que al producirse el fraccionamiento del lecho comienza a aumentar el valor de ΔP (Fig. 29.10).

29.5. POROSIDAD MINIMA

Cuando un lecho poroso alcanza el punto correspondiente al inicio de la fluidización, su porosidad tiene un valor mínimo que resulta de una pequeña expansión del lecho y probablemente de un reordenamiento en la posición de las partículas. Ese valor ε_{mf} de porosidad mínima es característica del material que forma el lecho. Las experiencias realizadas muestran la dependencia de ε_{mf} con la forma y tamaño de las partículas.

Midiendo la altura de lecho al inicio de la fluidización, puede obtenerse el valor de ε_{mf} por medio de la expresión:

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{W}{Z_m \cdot A \cdot (\rho_S - \rho_F)} \qquad [11]$$

en donde:

W = peso del lecho,
A = área de la sección de la columna que contiene al lecho,
Z_m = altura del lecho al inicio de la fluidización,
ρ_S, ρ_F = densidades del sólido y del fluido.

Valores de ε_{mf} han sido recogidos en varios trabajos y se puede observar que, en general, al aumentar d_p disminuye el valor de ε_{mf}, en tanto al disminuir la esfericidad de la partícula, aumenta ε_{mf}. Entre los valores presentados en la Fig. 29.11 se nota discrepancia entre valores de diferentes orígenes y ello debe atribuirse fundamentalmente a la gran variedad de condiciones experimentales, aplicación de criterios distintos y complejidad de la situación.

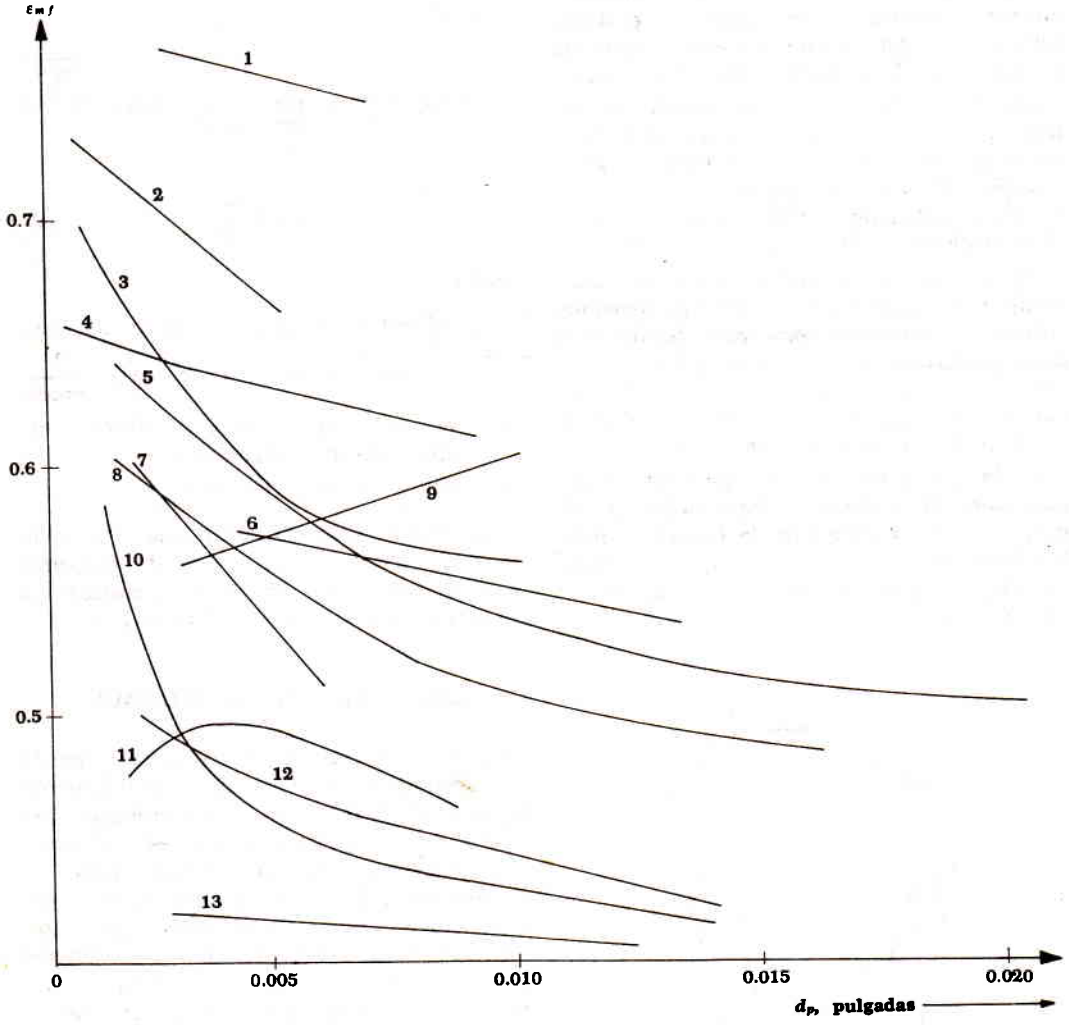


FIG. 29.11. Valores de porosidad mínima de fluidización en función del diámetro de partícula, d_p (4). 1. Ladrillo blando (5). 2. Carbón para adsorción (5). 3. Anillos Rashig rotos (5). 4. Polvos de carbón y de vidrio (5). 5. Carborundum (5). 6. Arena (5). 7. Arena redondeada = 0.86 (4). 8. Arena aguda = 0.67 (4). 9. Catalizador proceso Fischer-Tropsch = 0.56 (4). 10. Carbón de antracita = 0.63 (4). 11. Arena mezclada = 0,86 (4). 12. Carbón de piedra (1). 13. Carborundum (1). (*De Fluidization por M. Leva. Reproducido con autorización de McGraw-Hill Book Co., copyright 1959*).

29.6. VELOCIDAD MINIMA DE FLUIDIZACION

El valor mínimo de velocidad del gas capaz de iniciar la fluidización de un lecho, es una de las variables que primero debe tratar de fijar el diseñador de un equipo. Esta prioridad surge de la necesidad de operar nuestro equipo, en muchas situaciones, de manera de asegurar la menor pérdida de sólido arrastrado por la corriente fluida y de provocar el menor desgaste posible en las partículas, desgaste que precisamente va a producir finos que serán eliminados con facilidad del lecho. Esa situación es en particular inconveniente cuando se trata de le-

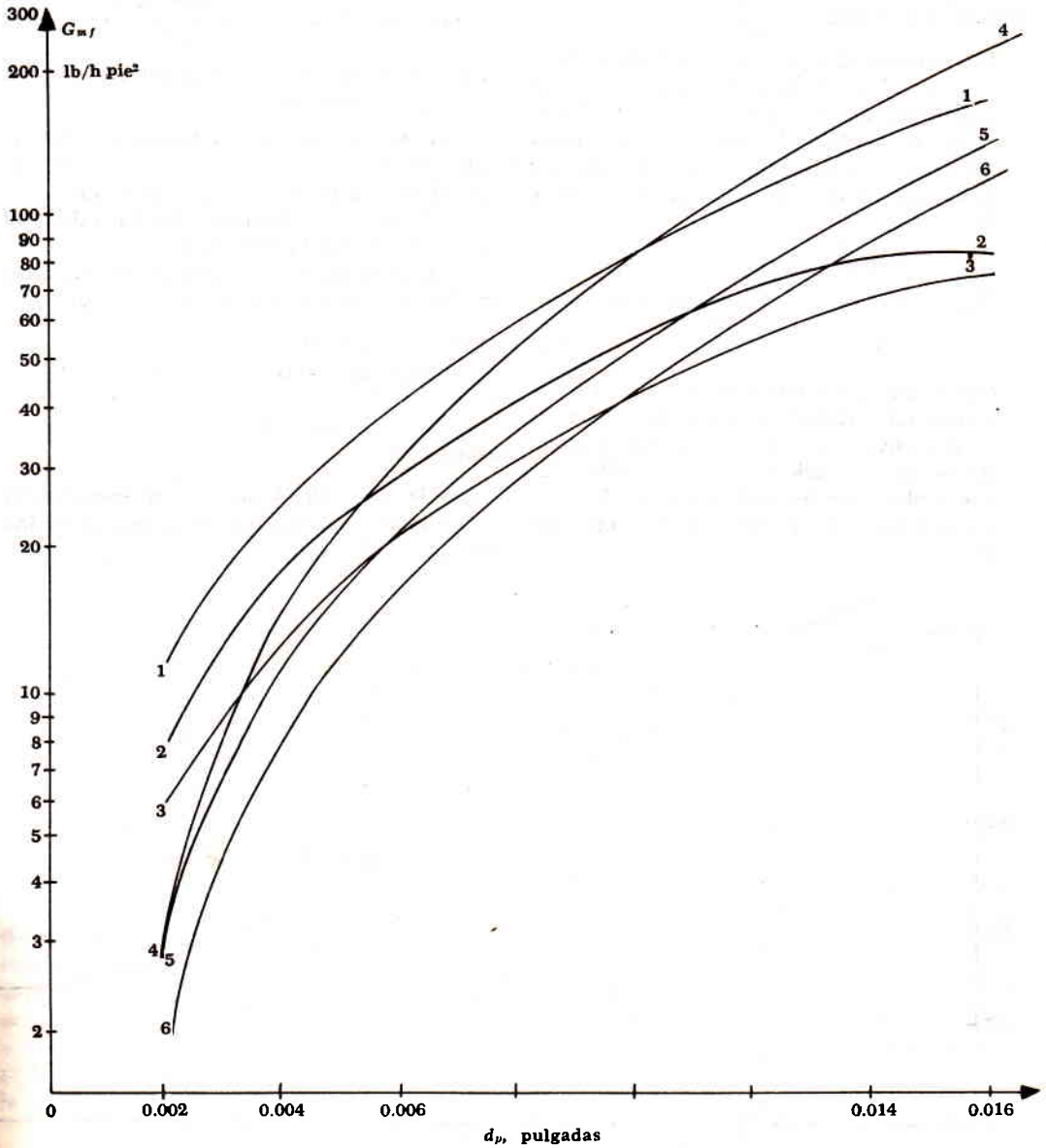


Fig. 29.12. Comparación de distintas correlaciones para predecir el inicio de fluidización (4, 11). 1. Johnson (2). 2. Baerg y cols. (11). 3. Wilhelm y Kwauk (9). 4. Van Heerden y cols. (1). 5. Leva y cols. (4). 6. Miller y Logwinuk (15). (*De* Fluidization *por M. Leva. Reproducido con autorización de McGraw-Hill Book Co., copyright 1959*).

chos de catalizadores de valor elevado. A menos que sea necesario disipar una gran cantidad de calor o que se deba mantener condiciones isotérmicas en el lecho, se buscará trabajar con los valores mínimos de velocidad de fluido.

Se han propuesto numerosas correlaciones para estimar el valor de G_{mf}, y de la comparación entre ellas surgen diferencias que son más apreciables para las partículas pequeñas (véase Fig. 29.12).

Un enfoque del problema, debido a Leva (4), parte de considerar que, en el momento que el lecho fijo comienza a fluidizarse, la pérdida de presión a su través debe ser teóricamente igual al peso del lecho por unidad de área. Se llega así a la ecuación:

$$G_{mf} = \frac{0.005\, d_p^2 \cdot \rho_F \cdot (\rho_s - \rho_F)\phi_s^2\, \varepsilon_{mf}^3 g_c}{(1 - \varepsilon_{mf})\mu} \qquad [12]$$

que tratada para eliminar ϕ_s (número adimensional o factor de forma, para corregir la expresión anterior cuando las partículas no sean esféricas) y ε_{mf} considerando que ambas pueden expresarse en función del diámetro de la partícula nos conduce a:

$$G_{mf} = K \frac{d_p^2 \cdot g'_c \cdot \rho_F(\rho_S - \rho_F)}{\mu} \qquad [13]$$

en donde K es una constante que depende del valor del Re.

Para Re < 5.0 del análisis de más de 200 determinaciones se han propuesto los siguientes valores para las constantes, quedando la ecuación como sigue:

$$G_{mf} = 690\ d_p^{1.82} \frac{[\rho_F(\rho_S - \rho_F)]^{0.94}}{\mu^{0.88}} \qquad [14]$$

con una desviación estándar del 33% y una desviación media del 22%.

Para valores del Re superiores a 5.0 el valor de G_{mf} calculada con (14) debe ser corregido por un factor F_G que se da como función del Re calculado con la velocidad no corregida, en la Fig. 29.13.

Otras correlaciones pueden ser consultadas en las respectivas referencias, a saber:

Miller y Logwinuk (15),
Van Heerden y cols. (1),
Johnson (2),
Wilhelm y Kwauk (9),
Zenz (10).

En la Fig. 29.14 se da un nomograma presentado por Leva, que permite una rápida estimación de G_{mf}.

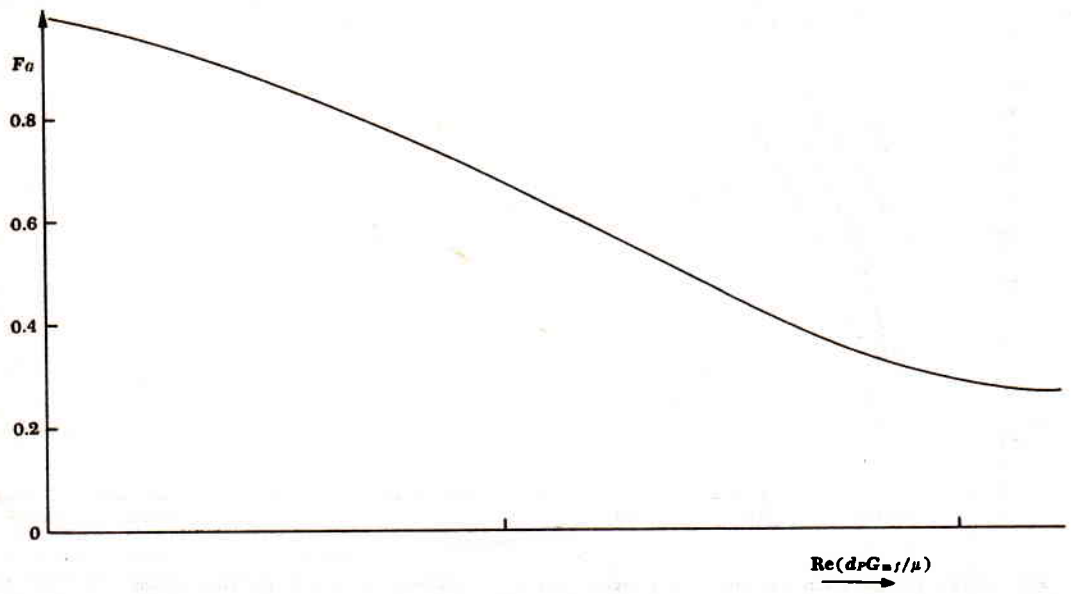


Fig. 29.13. Factor de corrección F_G para Re 5.0 (4). (*De* Fluidization *por M. Leva. Reproducido con autorización de McGraw-Hill Book Co., copyright 1959.*)

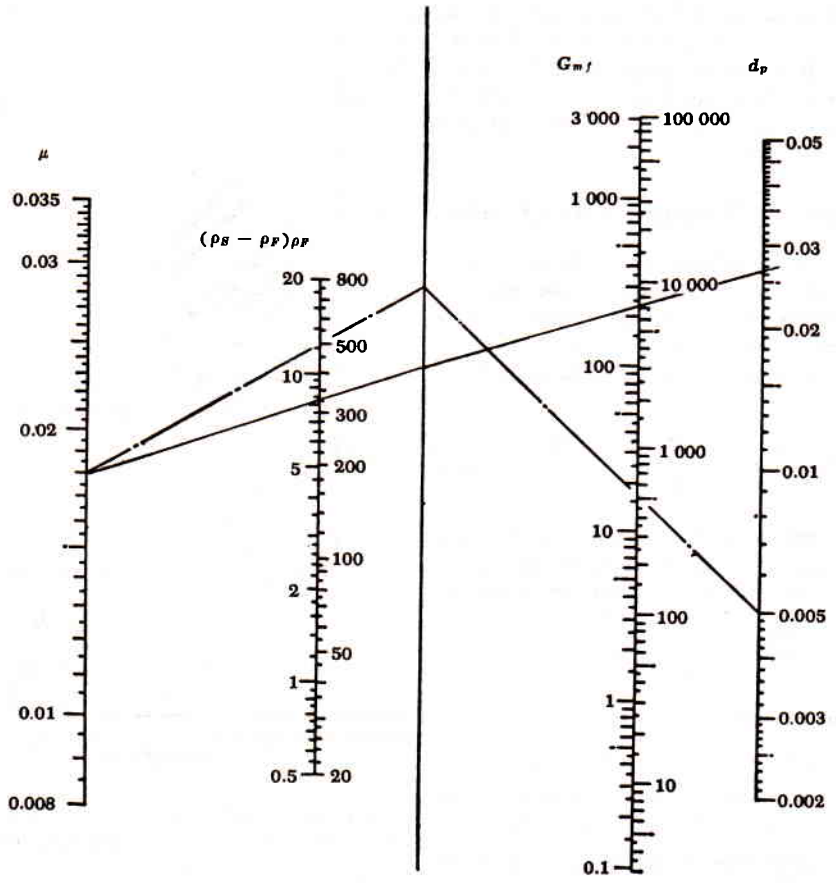


FIG. 29.14. Nomograma para obtener la velocidad mínima de fluidización (4).

NOTA: Usar la escala de derecha o de izquierda de la Columna 2 según se haya usado la escala de derecha o de izquierda en la Columna 3.

μ = viscosidad del fluido en centipoides; $\rho_F(\rho_S - \rho_F)$ = en libras/pie^3; G_{mf} = velocidad mínima de fluidización, libra/h · pie^2; d_p = diámetro equivalente de la partícula en pulgadas. (*De* Fluidization *por M. Leva. Reproducido con autorización de McGraw-Hill Book Co., copyright 1959*).

29.7. PERDIDA DE PRESION EN LECHO FLUIDIZADO

Ya hemos mencionado que al iniciarse la fluidización la pérdida de presión que experimenta el fluido al pasar a través del lecho, debe igualarse a la influencia de la fuerza gravitatoria sobre el sólido teniendo presente el efecto de empuje sobre el fluido desplazado. Esa igualación de fuerzas conduce a la expresión teórica:

$$\Delta P = g/g_c \, Z_m(1 - \varepsilon_{mf})(\rho_S - \rho_F) \qquad [15]$$

La coincidencia con los valores determinados experimentalmente es, en general, buena y un apartamiento suele indicar problemas de canalización o fraccionamiento del lecho.

Una vez iniciada la fluidización, se considera que la pérdida de presión se mantiene constante y la única providencia es tener presente el cambio de altura del lecho y la consiguiente modificación de la porosidad del mismo. En la expresión [15] se deberá incluir Z_f en vez de Z_m y ε_f en vez de ε_{mf}.

29.8. EXPANSION DEL LECHO FLUIDIZADO

El cálculo de la altura a dar a la cámara o columna que contendrá al lecho poroso, se

debe hacer a partir del conocimiento de la expansión que ha de experimentar el lecho por efecto de la fluidización y de los márgenes de seguridad adicionales para reducir a un mínimo los arrastres de partículas por la corriente fluida.

A. Sistemas Fluidizados Sólido-Líquido

Al extender la aplicación de la Ec. [1] al caso de lechos ya fluidizados y por ello expandidos debemos reemplazar Z por Z_f (altura del lecho fluidizado)y ε por ε_f (porosidad del lecho de altura Z_f). La expresión resultante

$$\Delta P = \frac{C \cdot G \cdot \mu \cdot Z_f}{d_p^2 \cdot \rho_F \cdot g_c} \frac{(1 - \varepsilon_f)^2}{\varepsilon_f^3} \qquad [16]$$

puede presentarse en forma más simple, considerando que ΔP una vez iniciada la expansión permanece constante y que se cumplirá

$$\frac{Z_f}{Z_{mf}} = \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{(1 - \varepsilon_f)} \qquad [17]$$

con lo que obtenemos:

$$G = \left[\frac{\Delta P \cdot d_p^2 \cdot \mu \cdot g_c}{C \cdot \rho_F \cdot Z_{mf} \cdot (1 - \varepsilon_{mf})} \right] \frac{\varepsilon_f^3}{(1 - \varepsilon_f)} \qquad [18]$$

Todo lo comprendido dentro del corchete, para un determinado sistema, permanece constante, por lo que la representación en escalas doble logaritmo de G, o mejor del Re $(d_p G/\mu)$ *versus* $\frac{1 - \varepsilon_f}{\varepsilon_f^3}$ dará una línea recta de pendiente -1.0.

Los datos recogidos de numerosas experiencias cubriendo una amplia gama de bajos Re, o sea, en la zona laminar, como es el caso para este tipo de sistema, $(0.002 < \text{Re} < 1.0)$ muestran que para porosidades superiores a 0.80 la concordancia es buena. Para valores menores de porosidad, como se ve en la Fig. 29.15, hay una desviación del comportamiento establecido por la Ec. [16] que señala una expansión mayor de la prevista (17, 18). Tal circunstancia debe atribuirse a que la Ecuación de Kozeny-Carman, que sirvió de base para llegar a [16] no es de aplicación a sistemas con altas porosidades en donde el flujo del fluido no sería del tipo laminar a lo largo de sinuosos canales sino más bien, de fluido contorneando partículas individuales.

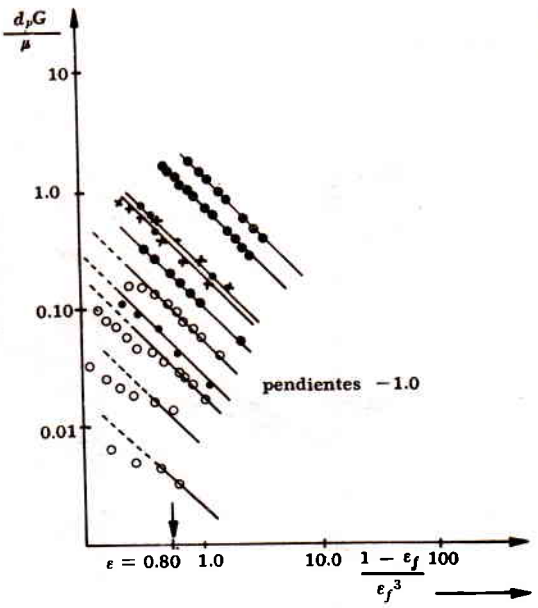


Fig. 29.15. Datos sobre expansión para sistemas sólido-líquido a bajos Reynolds (4). Escala doble logarítmica (*De* Fluidization *por M. Leva. Reproduducido con autorización de McGraw-Hill Book Co copyright 1959*).

Una correlación que cubre toda la gama de porosidades con muy buena concordancia y que probablemente sea a la fecha la manera más segura de preveer la expansión de un lecho, es la presentada por Richardson y Zaki (22). Estos investigadores proponen siguiendo una idea de Lewis, Gilliland y Bauer (25), expresar la expansión de un lecho fluidizado (sólido-líquido) como una función exponencial de la porosidad del lecho. Por aplicación de Análisis Dimensional llegan a la expresión:

$$\frac{u_f}{u_t} = (\varepsilon_f)^n \qquad [19]$$

en donde:

u_f = velocidad lineal del fluido a través del lecho y

u_t = velocidad terminal de las partículas (caída libre) en el fluido estacionario.

Como parámetros específicos se define un número de Reynolds como:

$$\text{Re} = \frac{d_p \cdot u_f \cdot \rho_F}{\mu}$$

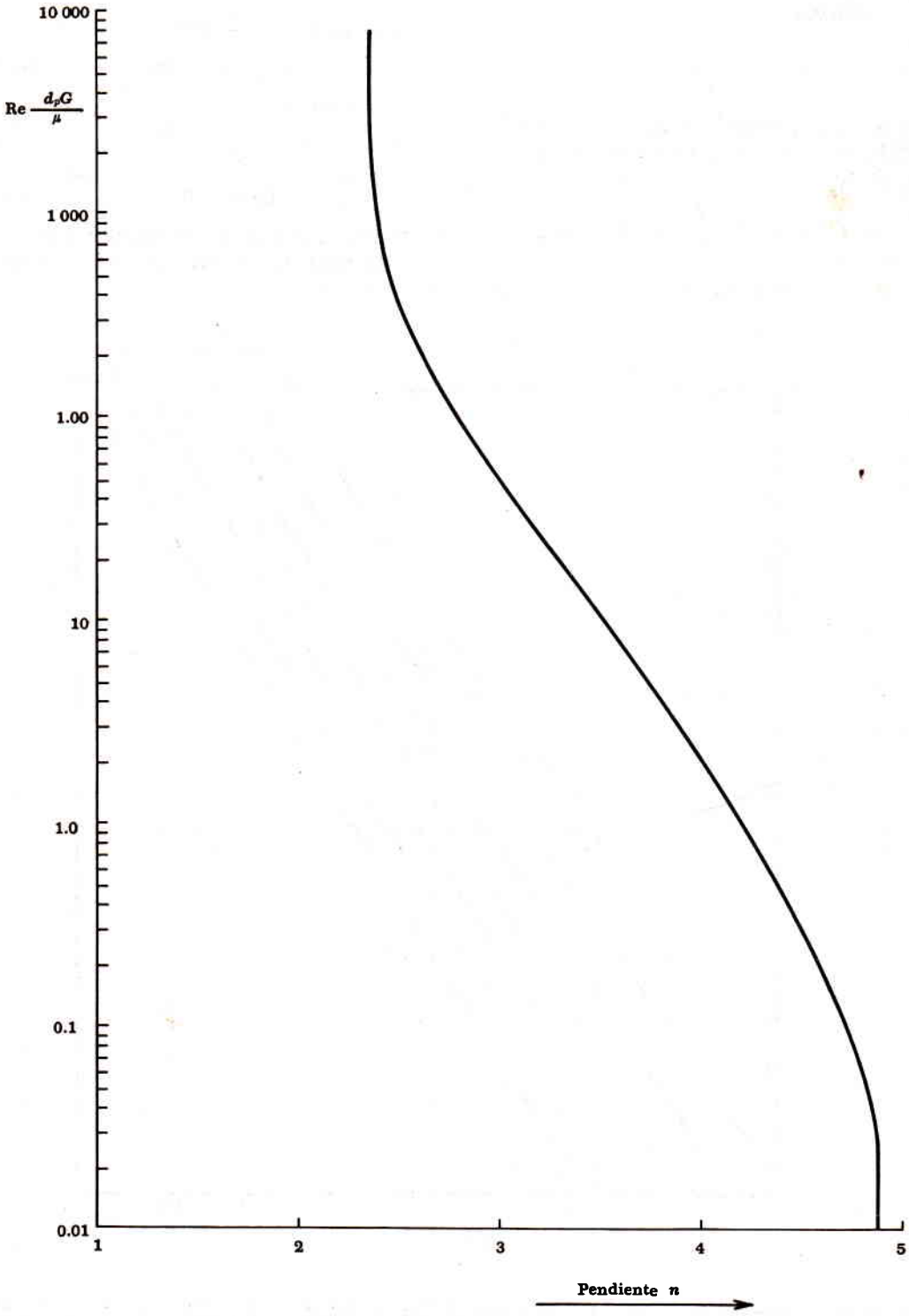


FIG. 29.16. Exponente n para la correlación de Richardson y Zaki (22) (*Reproducido con autorización del Institution of Chemical Engineers*).

y la relación

$$\frac{d_p}{D_e}$$

Los valores experimentales conducen a las siguientes expresiones para evaluar los valores de n:

$$n = 4.35 + 17.5\frac{d_p}{D_c}\,\mathrm{Re}^{-0.03}, \quad \text{para} \quad 0.2 < \mathrm{Re} < 1.0 \qquad [20]$$

$$n = 4.45 + 18\frac{d_p}{D_c}\,\mathrm{Re}^{-0.1}, \quad \text{para} \quad 1.0 < \mathrm{Re} < 200 \qquad [21]$$

$$n = 4.45\,\mathrm{Re}^{-0.1}, \quad \text{para} \quad 200 < \mathrm{Re} < 500 \qquad [22]$$

$$n = 2.39, \quad \text{para} \quad \mathrm{Re} > 500 \qquad [23]$$

En la Fig 29.16 se da la relación entre n y el Re para valores de este último entre 0.01 y 2 000.

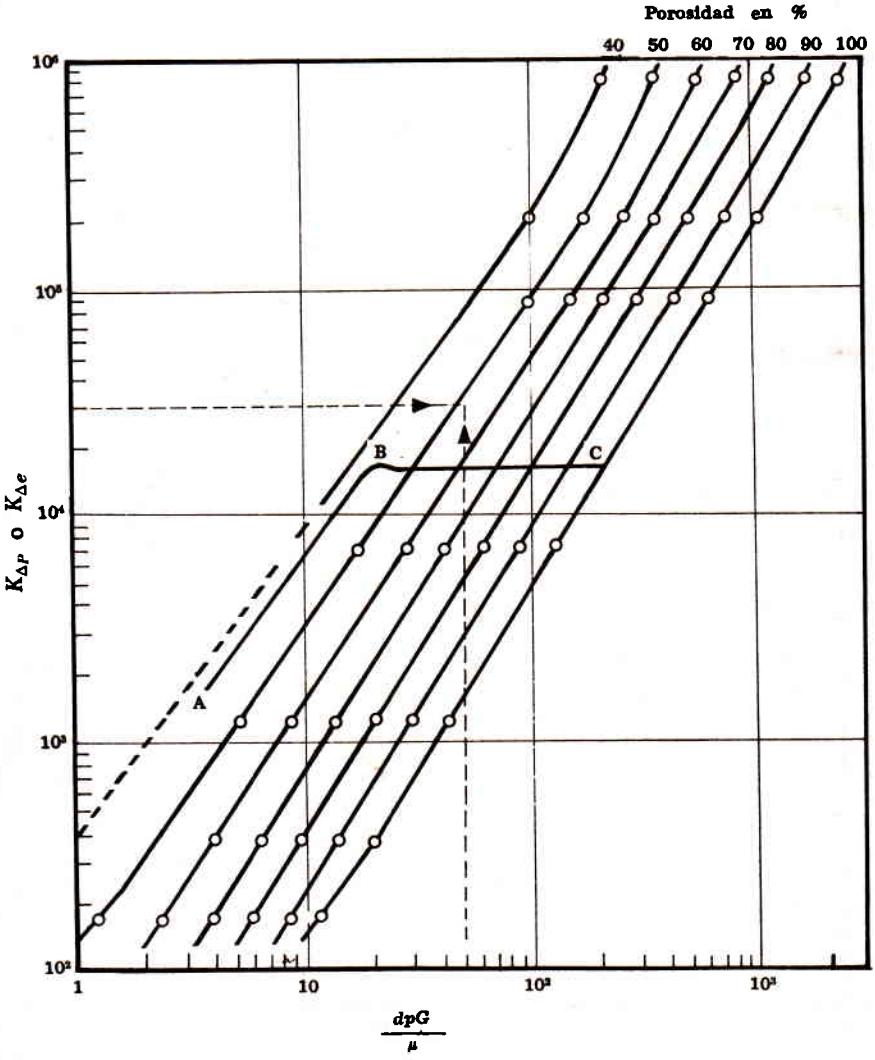


Fig. 29.17. Correlación de Wilhelm y Kwauk para obtener la porosidad del lecho expandido (9). El tramo *AB* corresponde al lecho fijo; el tramo *BC* corresponde al lecho expandido; el punto *B* marca el punto de fluidización incipiente. ΔP = presiones; $\Delta \rho$ = densidades. (*Reproducido con autorización de Chemical Engineering Progress.*)

Utilizando entonces la correlación de Richardson y Zaki, la secuencia de pasos para obtener la expansión de un lecho, es la siguiente:

1o. Hallar el valor de G_{mf} con la Ec. [14].
2o. Del diagrama de la Fig. 30.11 obtener el valor de ε_{mf} (porosidad mínima).
3o. Ubicar en un diagrama doble logaritmo el punto de coordenadas (G_{mf}, ε_{mf}).
4o. Del diagrama de n en función del Re obtener el valor que corresponda o bien aplicar la relación que corresponda elegida entre las [20], [21], [22], [23].
5o. En el diagrama de punto 3 trazar desde el punto de coordenadas (G_{mf}, ε_{mf}) una línea con la pendiente n calculada en el punto 4. A cualquier valor de velocidad del fluido puede obtenerse el valor correspondiente de porosidad. El cálculo de la altura de lecho se hace por aplicación de la Ec. [17].

En la Fig. 29.17 se da otra correlación propuesta por Wilhelm y Kwauk que permite obtener la porosidad del lecho expandido a partir del cálculo de las siguientes expresiones:

$$K_{\Delta p} = \frac{d_p^3 \cdot \rho_F \cdot g_c \cdot \Delta P}{2\mu^2 Z_{mf}} \qquad [24]$$

$$K_{\Delta \rho} = \frac{d_p^3 \cdot g_c \cdot \rho_F(\rho_S - \rho_F)}{2\mu^2} \qquad [25]$$

Para utilizar el diagrama se debe calcular uno de los grupos anteriores y el valor del Re, ambos para el valor a utilizar de velocidad del fluido. La intersección de las rectas trazadas desde ambos puntos obtenidos sobre los ejes con los valores anteriores nos dará la porosidad buscada.

B. Sistemas Fluidizados Gas-Sólido

Este tipo de sistema presenta un comportamiento más complejo en razón de su menor estabilidad mecánica. En el caso de un líquido pasando a través de un sólido granular, podemos alcanzar valores de porosidad cercanos a uno sin alteraciones en el tipo de flujo, de una manera suave y gradual. Ello no es posible tratándose de un gas, ya que, a partir de un valor de porosidad, el sistema perderá su estabilidad en una forma indefinida y no reproducible, lo que dificulta todo intento de estudio.

Leva ha presentado un método gráfico para estimar la expansión del lecho en sistemas gas-sólido, a partir de consideraciones acerca de las causas que provocan el apartamiento del comportamiento ideal para tales sistemas. Señala que hay dos factores importantes a considerar. Por una parte la tendencia de las partículas sólidas a agregarse en bolsones con alta densidad de población, alrededor de los cuales el gas avanza en forma de burbujas. El sistema es heterogéneo y la porosidad total resultante es mayor que en el caso de un sistema homogéneo de igual masa de sólidos. El otro factor a considerar es el de las colisiones de las partículas entre sí en razón de su movilidad. La energía necesaria para ello resulta de una disminución en la energía potencial del lecho, lo que se traduce en una altura menor, esto es, en una menor porosidad. Ambas desviaciones del comportamiento ideal se contraponen. La agregación para bajas velocidades, cerca del punto de fluidización incipiente, es pequeña o nula, prevaleciendo por el contrario para altos valores de G. En un diagrama doble logarítmico representando log G *versus* log $(1 - \varepsilon)/\varepsilon^3$ un sistema ideal (caso de los sistemas sólido-líquido) llevaría a una línea recta de pendiente -1.0. Por efecto de la agregación, un sistema real nos daría una

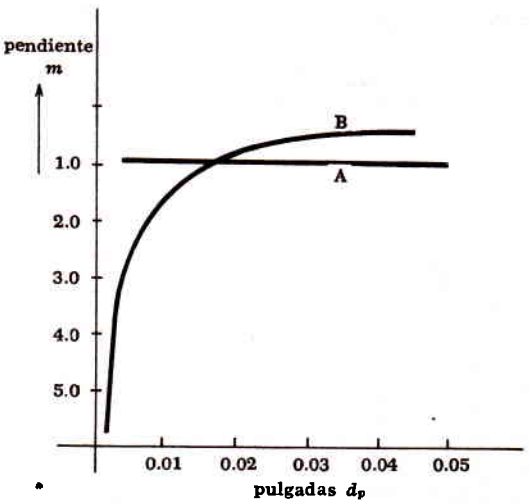


FIG. 29.18. A, sistemas líquido-sólido; B, sistemas gas-sólido.

curva por debajo, coincidente con la anterior para valores bajos de G. Por el contrario, considerando la influencia de la movilidad de las partículas, la línea tendría que corresponder a una menor porosidad. Los valores experimentales conducen a curvas del

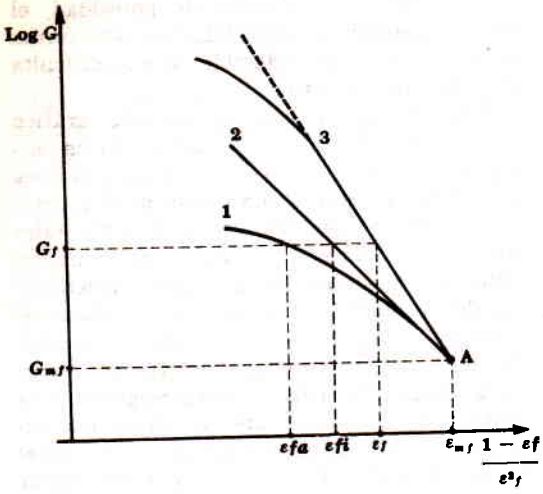


FIG. 29.19. A partir del punto A de coordenadas G_{mf}, ε_{mf}, la Línea 2 representa la condición de comportamiento ideal con pendiente −1.0 de acuerdo a la Ec. [18]. Por efecto de la agregación de partículas la curva se modificaría según muestra la Línea 1 curvándose hacia abajo (mayor porosidad) a partir de ciertos valores de G. La curva real, de Línea 3, suma al efecto de agregación de partículas, la influencia de la movilidad de ellas. La parte punteada señala la posición de la línea de fluidización en el caso hipotético que no hubiera agregación de partículas. Escala doble logarítmica.

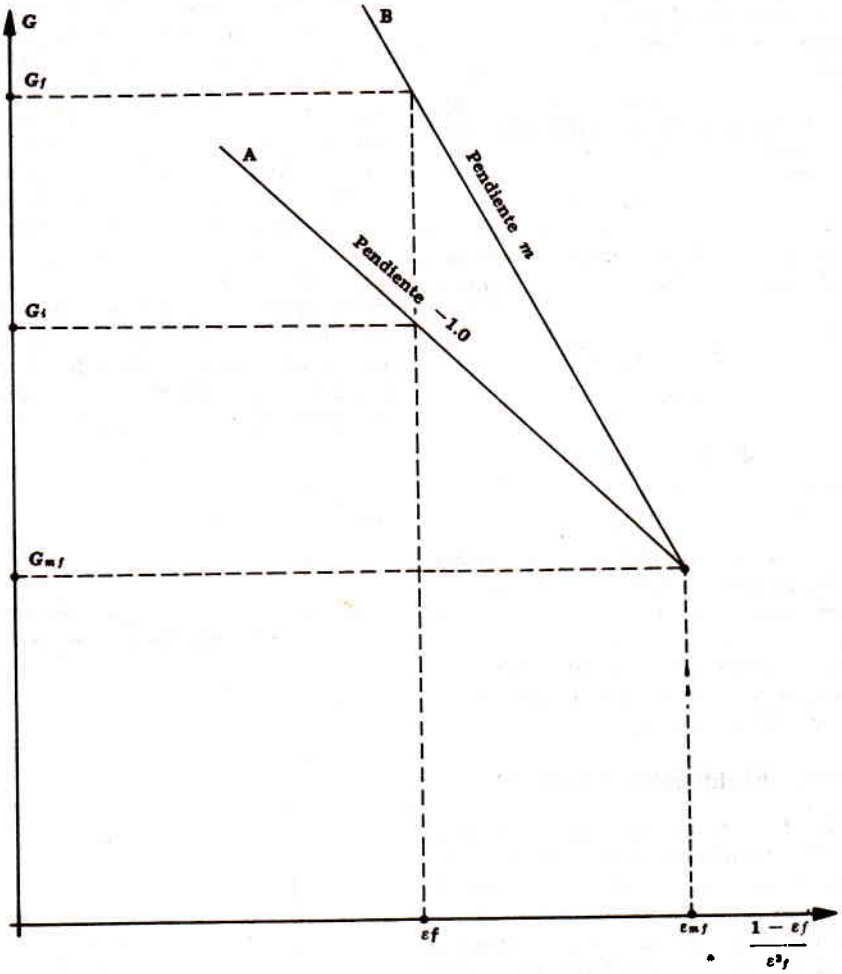


FIG. 29.20. Método gráfico para estimar la expansión del lecho fluidizado (4). A, línea de fluidización ideal; B, línea de fluidización real. Escala doble logarítmica. (*De* Fluidization *por M. Leva. Reproducido con autorización de McGraw-Hill Book Co., copyright 1959.*)

tipo último con una pequeña curvatura por efecto de la agregación, como se ve en la Fig. 29.19.

De varios trabajos experimentales en el tema, Leva ha obtenido la correlación de la Fig. 29.18 para deducir el valor de la pendiente m en el diagrama anterior.

Los pasos a seguir para utilizar el procedimiento de Leva son los siguientes:

1o. Estimar el valor de la porosidad mínima utilizando el diagrama de la Fig. 29.11.
2o. Hallar el valor de G_{mf} con la Ec. [14].
3o. Obtener el valor de la pendiente m del diagrama de la Fig. 29.18.
4o. Representar en escalas doble logarítmica G_{mf} *versus* $(1 - \varepsilon_{mf})/\varepsilon^3_{mf}$ para lo cual puede utilizarse el diagrama de la Fig. 29.21. A partir del punto así determinado (Fig. 29.20) se traza la línea de fluidización real con la pendiente m obtenida en el Paso 3o.
5o. Calcular la relación de expansión R, definida como $R = \dfrac{1 - \varepsilon_{mf}}{1 - \varepsilon_f}$ [26] utilizando para ello el valor de ε_f obtenido de la Fig. 29.20 para el valor dado de G_f.
6o. La altura del lecho expandido resulta de $Z = R \cdot Z_{mf}$. [27]

En este procedimiento se ha supuesto que se trabajará siempre en la zona en que la línea log G *versus* $\log(1 - \varepsilon_{mf})/\varepsilon^3_{mf}$ es recta ya que la experiencia muestra que, cuando se llega a la zona en que comienza a curvarse dicha línea, el sistema se hace muy inestable y comienza el fraccionamiento del lecho. La eficiencia de la operación baja pronunciadamente y por ello esa situación marca un límite a la expansión del lecho. Como era de esperarse, ese límite aumenta en valor al disminuir el tamaño de las partículas.

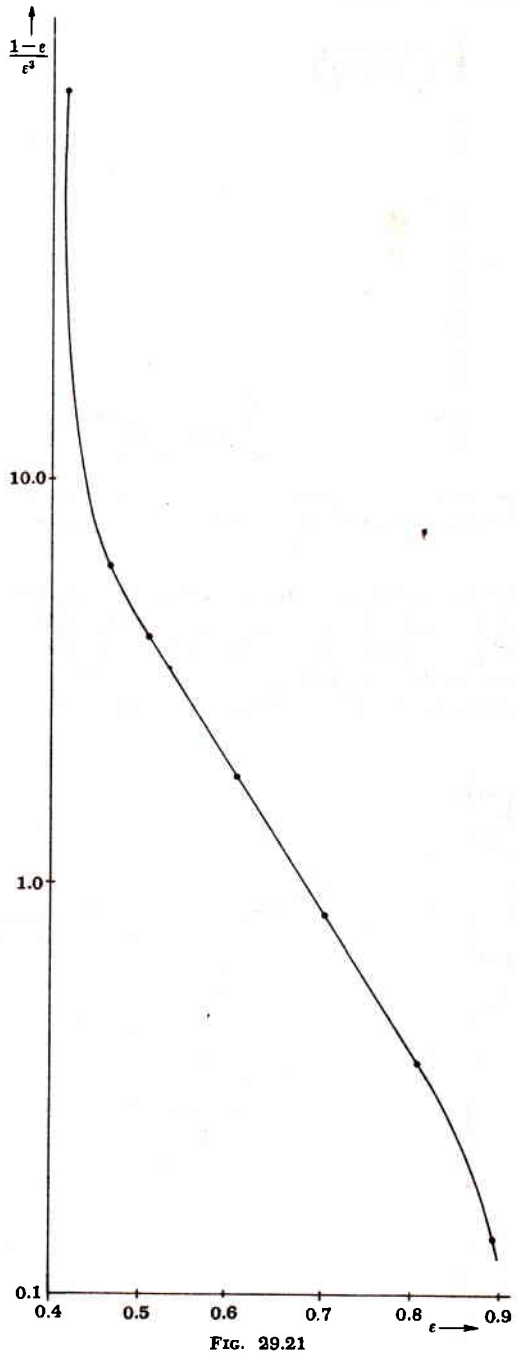


FIG. 29.21

29.9. ALTURA DE ARRASTRE CONSTANTE DE SOLIDO

En sistemas sólido-gas, cuando las burbujas del fluido rompen en la superficie superior del lecho, ya dijimos que salpican hacia arriba partículas sólidas. Tales partículas pueden ser captadas por la corriente gaseosa y levantadas hasta cierta altura, dependiendo del diámetro de las partículas que sean llevadas fuera del sistema, o que caigan nuevamente hacia el lecho. Una representación de la concentración de partículas sólidas en el gas, en función de la altura, daría una curva del tipo mostrado en la Fig. 29.22, señalando que a cierta altura el valor de

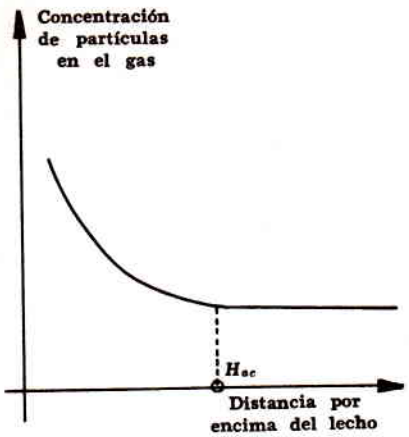


FIG. 29.22. Representación de la concentración de partículas sólidas en el gas en función de la altura.

concentración permanece constante. Esa altura, altura de arrastre constante de sólido, es precisamente el punto óptimo de ubicación de las bocas de entrada de los ciclones según lo mostraran Zenz y Othmer (10).

Precisamente la única correlación disponible para deducir el valor de dicha altura, se debe a Zenz (19) y muestra la influencia de la velocidad del gas y del diámetro de la cámara o columna (Fig. 29.23).

29.10. VELOCIDAD DE ARRASTRE

Ya hemos determinado cómo llegar al valor de velocidad de fluido necesaria para iniciar la fluidización. Es de interés encontrar una expresión que permita deducir a qué valor de velocidad es permisible llegar sin que se produzca arrastre de partículas sólidas fuera del lecho.

Pinchbeck y Popper (27) han presentado una expresión que vincula Re_{mf} (valor del número de Reynolds al inicio de la fluidización) con Re_t (número de Reynolds a velocidades de fluido que produce transporte del sólido) y el llamado número de Fluidización Fl (Número adimensional)

$$Fl = \frac{\mu^2}{\rho_F(\rho_S - \rho_F)\, dp^3 \cdot g} \qquad [28]$$

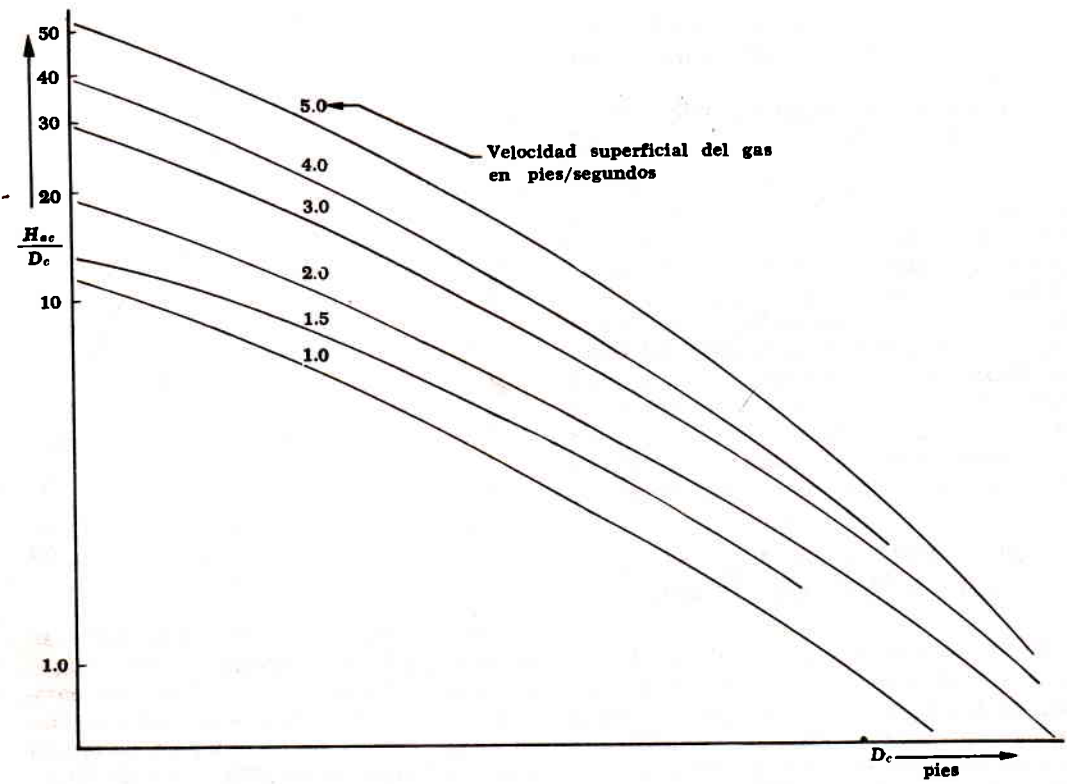


FIG. 29.23. Altura de arrastre constante (19).

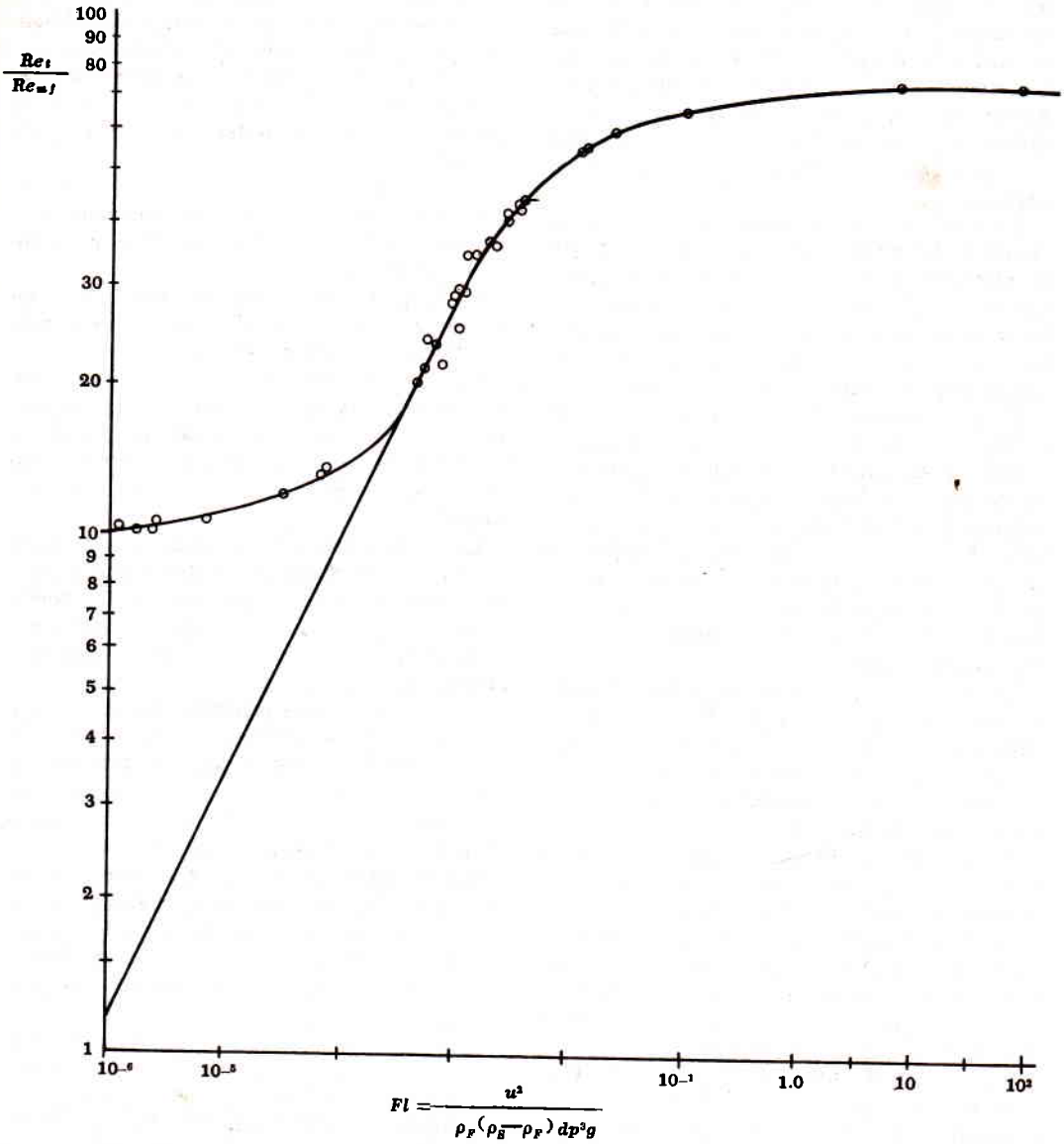


FIG. 29.24. Velocidad de arrastre (23, 27).

Esa expresión es

$$= \frac{Re_t}{Re_{mf}} = \frac{-8.21Fl + (36 + \frac{2}{3}Fl)^{1/2}}{0.000731/Fl} \qquad [29]$$

La Fig. 29.24 muestra los valores experimentales y la curva que resulta de representar la Ec. [29]. Los apartamientos corresponden a partículas no esféricas. La Ec. [29] ha mostrado en sus aplicaciones una buena concordancia y es la herramienta más valiosa de que se dispone para evitar arrastres notables de partículas sólidas.

29.11. UTILIZACION INDUSTRIAL DE LA FLUIDIZACION

Los primeros equipos industriales que utilizaron lechos fluidizados datan de 1940 y fueron el resultado de los esfuerzos de las grandes compañías petroleras por mejorar

los procesos de escisión catalítica. En la actualidad, el número de procesos a los que se han ido introduciendo técnicas de contacto en lecho fluidizado ha crecido enormemente, pero siempre es en el campo de la industria petrolera donde se hallan no sólo la mayoría de los equipos, sino los de mayor capacidad.

La razón de ese verdadero alud de aplicaciones y del enorme cúmulo de trabajos pertinentes se debe a las indudables ventajas del lecho fluidizado frente al lecho estático. Es interesante revisar comparativamente ambos tipos de contacto para señalar las ventajas y desventajas de los mismos.

En el lecho fluidizado, el contacto de las corrientes está llevado a un alto grado de eficiencia en razón de la intensa agitación. Se consigue así una uniformidad de temperaturas y concentraciones que no existe en un lecho fijo. Esto reviste especial importancia en procesos químicos catalizados o no, en los que la aparición de zonas de altas temperaturas, localizadas, puede llevar a reacciones indeseadas.

En el lecho fluidizado todos los procesos de transferencia se ven favorecidos. Las resistencias a la difusión, y a la transferencia de calor aparecen disminuidas y, por ello, se alcanzan altas velocidades, permitiendo acortar los tiempos de residencia.

De lo anterior es responsable no sólo la agitación del sistema, sino también el menor tamaño de las partículas sólidas.

La fluidización permite, mediante diseños especiales en los equipos, operaciones en régimen continuo de alimentación y descarga y ésta es probablemente una de las principales ventajas de este sistema de contacto.

La pérdida de presión en los lechos fluidizados puede ser menor que en los lechos estáticos. Para muchos materiales se puede eliminar la necesidad de aperdigonar las partículas y constituir el lecho directamente con ellas en su estado actual, lo que representa una importante economía.

Se pueden mencionar algunas desventajas de la fluidización. En general, salvo que se recurra a equipos de varios compartimentos, el contacto de las fases es en cocorriente lo que supone gradientes impulsores decrecientes y velocidades de transferencia también decrecientes.

La intensa agitación del lecho lleva implícito un proceso de desgaste de las partículas con formación de polvos que van a ser arrastrados por la corriente fluida. Para materiales valiosos, como ciertos catalizadores, esa pérdida puede ser significativa.

La fluidización implica la necesidad de acoplar sistemas de recuperación de finos (ciclones) y su costo debe tenerse siempre en cuenta.

Los procesos conducidos en lechos fluidizados son más sensibles a las variables operativas (velocidades) que los correspondientes en lecho fijo.

El desgaste de equipo es más serio en lechos fluidizados que en lechos fijos y puede obligar a diseños especiales.

Por último, debe considerarse que no todos los materiales granulares van a presentar condiciones aptas para ser fluidizados y en todos los casos se deberá recurrir a ensayos para verificar si se da o no esa posibilidad.

Las aplicaciones industriales de la fluidización pueden dividirse en dos grandes campos. Primero, aquellos procesos que suponen reacciones químicas con o sin catalizadores, y segundo, los procesos puramente físicos y mecánicos.

Evidentemente los primeros son los de mayor significación económica. Basta considerar la cifra impresionante de barriles de derivados del petróleo que hora a hora se obtienen en todo el mundo a partir de lechos catalíticos fluidizados (cracking).

Sin embargo, en la industria farmacéutica interesan más los equipos que entran en la segunda categoría. Ellos pueden estar destinados a realizar alguna de las siguientes operaciones: Cobertura, Granulado, Secado (21).

Cobertura. Pionero en encontrar la manera de aplicar fluidización al recubrimiento de comprimidos, Wuster (28) patentó determinados diseños con tal fin en 1953. Su equipo y las variantes posteriores para mejorar el diseño original, se basan en mantener en suspensión en una corriente de aire caliente, los comprimidos, al mismo tiempo que la solución cubriente es atomizada dentro de la columna que contiene el lecho. En la parte superior de la columna, una sección ensanchada provoca una caída de velocidad en el fluido ascendente de manera de precipitar toda gota líquida llevada por éste. Las partículas crecen en tamaño mientras permanecen en el lecho y la dependencia entre peso de partícula y tiempo, es lineal (véase Fig. 29.25).

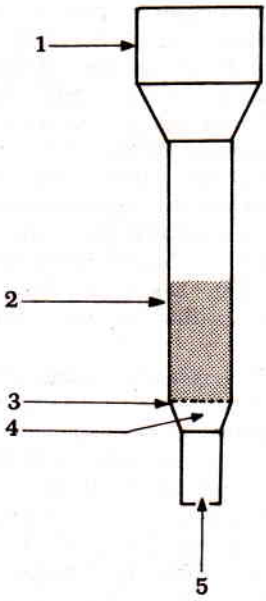


FIG. 29.25. Esquema de un equipo usado para cobertura de comprimidos (1). 1, sección de decantación 2, sección de trabajo; 3, soporte de lecho; 4, atomizador del material cubriente a posición variable; 5, aire.

Una variante al esquema de Wuster la idearon Singiser y Lowenthal (29) que utilizaron fluidización en canal central o surtidor (spouted bed), técnica bastante reciente de fluidización. En ella, el aire entra al aparato a través de una abertura en el ápice de un cono inferior y lo hace tan abruptamente, que no alcanza a distribuirse en forma lateral, por lo que forma un canal central a todo lo largo del lecho hasta alcanzar la superficie libre de éste. En su recorrido el aire va tomando sólido, pero de modo fundamental lo hace en la parte cónica inferior. A lo largo del canal se va incrementando la concentración de sólidos y se van desdibujando las paredes del mismo. Al llegar a la superficie libre, el sólido es arrojado a los costados como un surtidor y va cayendo hacia abajo, constituyendo lo que se denomina un lecho flojo en descenso. Hay así un esquema neto de movimiento para el sólido que asciende por el canal y cae por la periferia, contra las paredes de la cámara. En ciertos aspectos, este comportamiento pareciera recordar el caso de los lechos fraccionados y la pérdida de presión así lo confirma (Fig. 29.26).

En la sección de entrada del aire se atomiza la solución cubriente que moja a las partículas sólidas no bien se incorporan al canal ascendente. El secado se produce al ir subiendo y, si fuera necesario, se prolonga el tiempo de permanencia para terminar de secar sin agregar solución cubriente.

Granulado. Los equipos utilizados para granular materiales se basan en esquemas semejantes a los vistos en el párrafo anterior. El crecimiento de las partículas es también función del tiempo de permanencia y al crecer toman forma esférica, por lo que mejoran sus condiciones de flujo. Una variable crítica es la humedad de salida del aire, ya que valores muy bajos suponen un material muy seco, con tendencia a disgregarse y formar polvos. Humedad en exceso favorece la formación de aglomerados y es preciso, me-

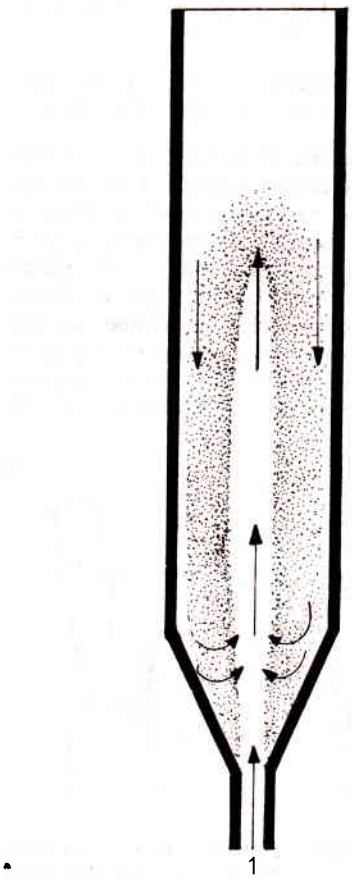


FIG. 29.26. Esquema de lecho fluidizado a chorro. 1, entrada de aire.

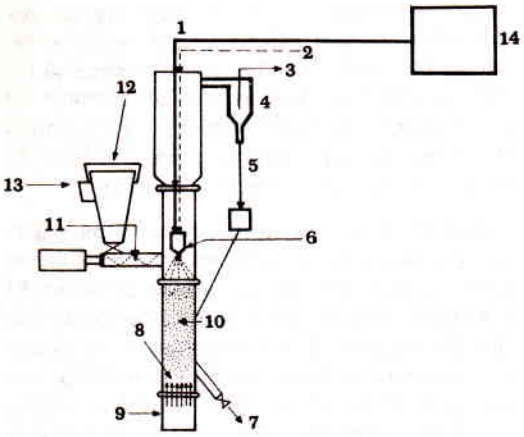


FIG. 29.27. Esquema de un equipo para granulación (1). 1, líquido para granular; 2, aire comprimido; 3, aire agotado; 4, ciclón; 5, recirculación de finos; 6, líquido pulverizado; 7, producto granulado terminado; 8, plato distribuidor de aire; 9, aire caliente; 10, lecho; 11, alimentación de polvos sólidos; 12, tolva para polvos; 13, vibrador; 14, reservorio de líquido.

diante ensayos determinar los valores óptimos de humedad (30, 31, 32) (Fig. 29.27).

Secado. El secado en lecho fluidizado permite equipos de menor tamaño y de trabajo continuo, siendo varios los modelos disponibles para aplicación en la Industria Farmacéutica. El esquema básico es el mismo. Como agente secante se utiliza aire que es calentado antes de introducirlo al equipo. La alimentación se introduce a través de una tolva vibratoria y cae sobre una placa porosa, recibiendo desde abajo la corriente de aire caliente. Un vertedero permite regular la descarga del sólido hacia una boca de salida. El aire humedecido es tomado por ciclones que le separan los finos que pueda haber arrastrado. Estos equipos se construyen en varios tamaños y, de ser necesario, pueden incluir etapas de enfriamiento del sólido. Para aplicaciones en condiciones de esterilidad se proveen equipos de tamaño reducido que trabajan en forma discontinua (Figs. 29.28 y 29.29). Las Figs. 29.30 muestran dos modelos utilizados en industria farmacéutica.

Tiempo de residencia. Como en todo proceso de tipo continuo, interesa poder controlar el tiempo de permanencia dentro del equipo, de las partículas individuales. Es claro que el reactor ideal sería aquel que nos diera el mismo valor de tiempo de residencia para todas las partículas. Esto no sucede en los lechos fluidizados, ya que la velocidad de las partículas no es la misma para todas ellas. Sólo podremos hablar de valores integrados o, aproximadamente, de valores medios.

Para un equipo en régimen de alimentación continua, conociendo la capacidad del mismo y la cantidad alimentada por hora, podremos deducir el valor medio de permanencia del material. Conociendo la longitud de equipo que debe recorrer nuestra partícula antes de abandonarlo, de acuerdo al valor medio de permanencia antes obtenido, podemos estimar la velocidad media de cada partícula. Sin embargo, la velocidad verdadera de una partícula determinada muy difícilmente coincide con aquel valor medio. Habrá una fracción de la carga que aban-

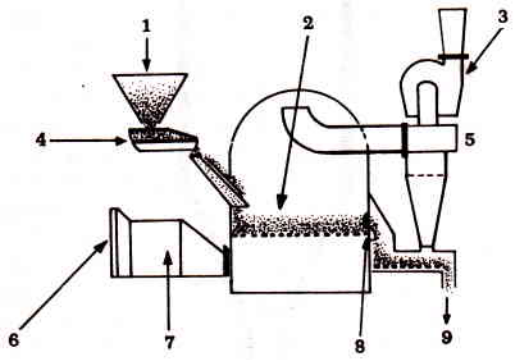


FIG. 29.28. Esquema de equipo para secar en lecho fluidizado (1). 1, alimentación; 2, lecho fluidizado; 3, ventilador; 4, alimentación por cinta vibratoria; 5, dispositivo ciclónico; 6, filtro de aire; 7, calefactor; 8, vertedero; 9, producto seco.

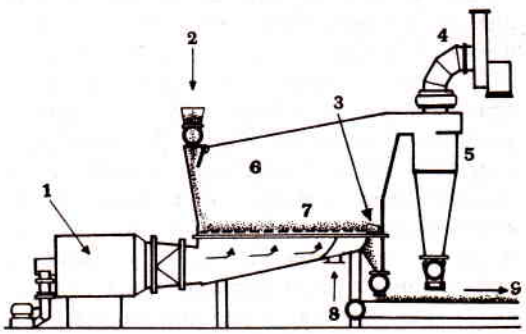


FIG. 29.29. Esquema de otro aparato de secado de mayor capacidad (1). 1, secadero de aire; 2, entrada; 3, vertedero; 4, ventilador; 5, dispositivo ciclónico; 6, lecho fluidizado; 7, zona de secado; 8, aire frío; 9, producto seco.

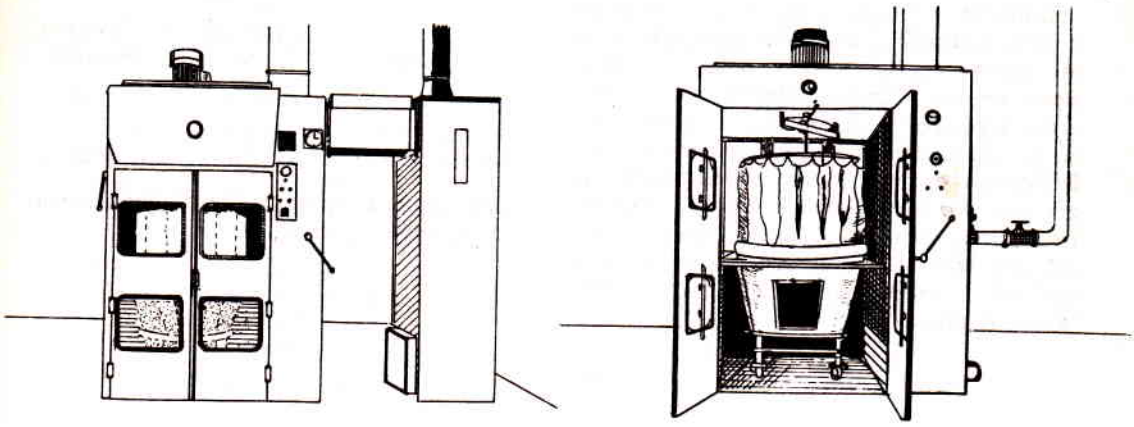


FIG. 29.30. Dos modelos de aparato para secar el lecho fluidizado (*Industrias Citem S. A., Buenos Aires, con licencia de Werner Glatt*).

donará el equipo antes del tiempo medio estimado y también habrá otras partículas que permanecerán más tiempo del necesario sin ser retiradas.

Este problema lo abordó Reboux (33) quien propuso la siguiente expresión

$$X = e^{-\theta/\theta_0} \qquad [30]$$

siendo X la probabilidad de que una partícula tenga un tiempo de residencia θ en el equipo; θ_0 es el tiempo medio de residencia.

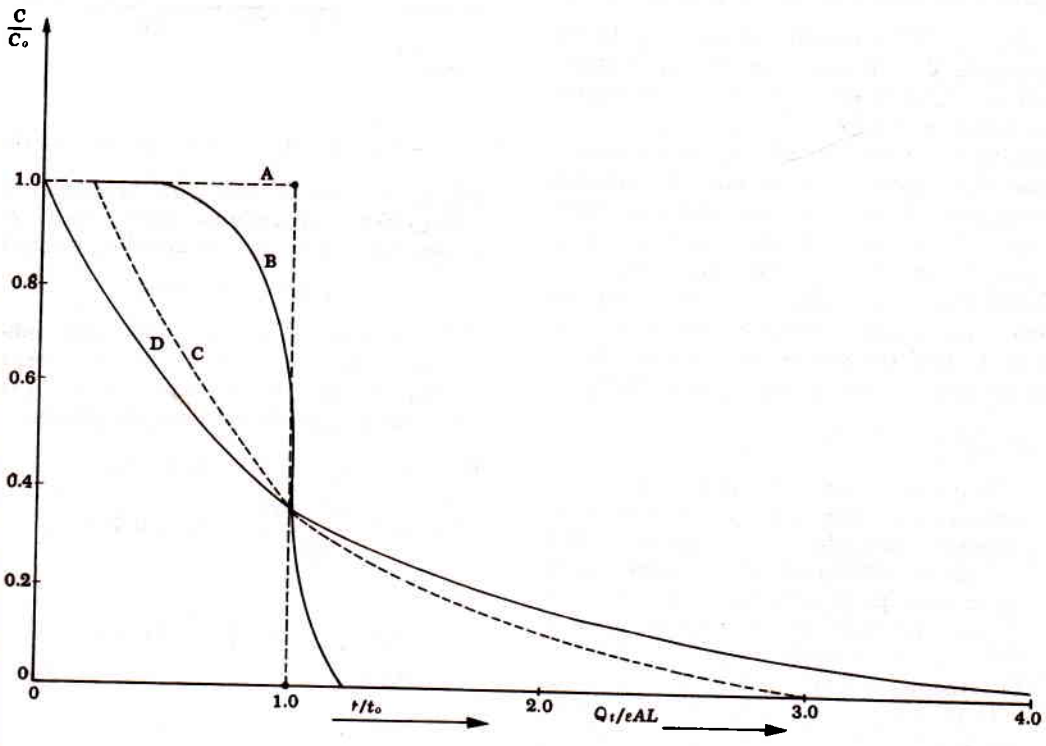


FIG. 29.31. Comparación de tiempos de residencia (8). A, flujo pistón; B, lecho fijo; C, lecho fluidizado; D, mezcla completa. (*Reproducido con autorización de* Ind. Eng. Chem. *Copyright de American Chemical Society.*)

Gilliland y Mason (34) utilizando como modelo aplicable a un lecho fluidizado el de un reactor perfectamente mezclado, utilizaron un gas trazador (Helio) que a intervalos regulares y determinados introducían en la corriente principal y continua de aire. Definieron como C a la concentración del gas trazador a la altura Z del punto de introducción, en tanto C_0 a la concentración del gas trazador si el sistema se hubiera mezclado perfectamente. Llegan a la correlación siguiente:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-Q\theta/\varepsilon LA} \qquad [31]$$

siendo:

Q = flujo volumétrico del gas a través del lecho,

L = altura del lecho,

A = área de la sección normal al flujo en la cámara que contiene al lecho,

ε = porosidad del lecho.

La cantidad $Q\theta/\varepsilon LA$, ya que $Q = u_f A$, es igual al cociente θ/θ_0 que propusiera Reboux.

La Fig. 29.31 muestra cómo varía la disminución de concentración del gas trazador con la velocidad del gas a través del equipo. Se incluyen también las curvas que corresponden a sistemas completamente no mezclados (flujo pistón) y a sistemas por completo mezclados. Se ve que para sistemas fluidizados el comportamiento recuerda al de casos de mezcla completa, en tanto, para lechos fijos la correspondencia sería con sistemas tipo pistón. Aumentos en la relación L/D_c y en el tamaño de las partículas llevan al sistema a aproximarse al tipo pistón.

Ejemplo 1

A través de un lecho de 2 m de altura, contenido en una columna de 0.20 m de diámetro, formado con esferas de cerámica con la distribución de tamaños que se da más abajo, se hace pasar una corriente de aire que llega con una temperatura de 0°C, que es la misma que se mantiene a lo largo del equipo. La presión a la salida será de 1.5 atm. El caudal de aire deberá ser de 15 000 kg/h m² y se desea calcular la presión de entrada necesaria para mantenerlo. Porosidad del lecho: 0.55. Análisis granulométrico del relleno:

Malla	Diámetro partícula cm	Fracción retenida
−6 + 8	0.29	0.12
−8 + 10	0.19	0.80
−10 + 14	0.14	0.08

Cálculo del diámetro medio de las partículas usando la expresión [6];

$$d_{pm} = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{pi}}}$$

x_i	d_{pi}	x_i/d_{pi}
0.12	0.29	0.41
0.80	0.19	4.21
0.08	0.14	0.57
		$\sum \frac{x_i}{d_{pi}} = 5.19$

$$d_{pm} = 1/5.19 = 0.19 \text{ cm.}$$

Cálculo del $\mathrm{Re} = G \cdot d_{pm}/\mu$

$$\mathrm{Re} = \frac{15\,000 \times 0.19 \times 100 \times 1\,000}{0.018 \times 10^4 \times 3\,600} = 440$$

siendo:

$\mu_{aire} = 0.018$ cpoises,

$\rho_{aire} = 1.2928$ g/l (condiciones normales).

Del gráfico de la Fig. 30.2 tomando la curva inferior (porcelana, vidrio) como representativa de nuestro material obtenemos

$$f_p = 0.9 \qquad n = 1.9$$

Tratándose de un fluido compresible aplicamos la Ec. [5] tomando $\beta = 1.0$, para lo cual calculamos la densidad del gas a la salida a partir del dato de entrada

$p_2 = 1.5$ atm $\qquad v_2 \pm 1/\rho_2$

$R = 82.5 \dfrac{\text{cm}^3 \text{ atm}}{k \text{ mol}} \qquad v_2 = 0.515$ l/g

y como

$p_2 = 1.2928 \times 1.5/1.0 = 1.94$ g/l

$T = 273$ K

$p_1^2 - (1.5)^2 =$

$$\frac{2 \times 1.033 \times 15\,000^2 \times 273 \times 10^6 \times 82.5}{3\,600^2 \times 10^8 \times 28.82 \times 10^8}$$

$$\left(\ln \frac{0.515}{v_1} + \frac{2 \times 0.9 \times 0.45^{1.1} \times 200}{0.55^3 \times 0.19}\right)$$

Como v_1 depende del valor de p_1 esta ecuación sólo se podría calcular por aproximaciones sucesivas, procedimiento largo y monótono. Dado el pequeño valor que toma el término $\ln 0.515/v_1$ sin mayor error se lo puede despreciar y entonces podemos calcular el valor de p_1, que resulta ser: 3.2 atm.

Ejemplo 2

Se quiere eliminar el olor de un aire haciéndolo pasar a través de cinco columnas de 10 cm de diámetro, conteniendo cada una 10 kg de un carbón activado a 2 100 kg/m³ de densidad. El ambiente en donde está contenido el aire mide 16 × 20 × 6 m y se desea que por lo menos una vez por hora todo el aire pase a través de las columnas. La temperatura de bulbo seco es de 25°C y su viscosidad de 0.018 cpoises. A la salida de las columnas la presión del aire debe ser de 750 mm Hg. La granulometría del carbón es:

d_{pi} (cm)	0.090	0.076	0.064	0.053	0.045
x_i	0.15	0.30	0.25	0.23	0.05

Se desea trabajar las columnas para el valor de inicio de la fluidización y se desea saber si con ese valor de velocidad se alcanza a depurar el aire al ritmo pedido. *Solución.* Al inicio de la fluidización la pérdida de presión a través del lecho será igual al peso del relleno por unidad de sección:

$$\Delta P = \frac{10 \times 4}{3.1416 \times 10^2} = 0.127 \text{ kg/cm}^2$$

$$= 0.123 \text{ atm.}$$

A la entrada al lecho, la presión del aire deberá ser de 1.123 atm y su densidad:

$$\rho_{aire} = \frac{28.82 \times 1.123 \times 273}{22.4 \times 1 \times 298} = 1.324 \text{ g/l}$$

$$= 1.324 \text{ kg/m}^3 = 0.0826 \text{ lb/pie}^3.$$

La densidad del sólido es $= 2\,100 \text{ kg/m}^3 = 2\,100 \times 0.0624 = 131 \text{ lb/pie}^3$

$\rho_F(\rho_S - \rho_F) = 0.0826(131 - 0.0826) = 10.82.$

De acuerdo a la granulometría del material de relleno, el valor del diámetro medio de las partículas será:

d_{pi} cm	x_i	x_i/d_{pi}
0.090	0.15	1.667
0.076	0.30	3.948
0.064	0.25	3.906
0.053	0.23	4.339
0.045	0.05	1.111
		$\sum \frac{x_i}{d_{pi}}$: 14.97

$$\bar{d}_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{pi}}} = \frac{1}{14.19} = 0.067 \text{ cm.}$$

Usando el nomograma de la Fig. 29.14 con los siguientes valores:

$\mu = 0.018$ cpoises,
$\rho_F(\rho_S - \rho_F) = 10.82,$
$\bar{d}_p = 0.067 \text{ cm} = 0.0264 \text{ plg.}$

obtenemos

$G_{mf} = 300 \text{ lb/h pie}^2 = 1\,466 \text{ kg/h-m}^2.$

Siendo la sección de cada columna $= 3.1416 \times 10^2/4 = 78.5 \text{ cm}^2 = 0.0079 \text{ m}^2$ pasará a través de cada columna: $1\,466 \times 0.0079 = 11.58$ kg/h de aire que de acuerdo a la densidad del mismo a la entrada a las columnas, corresponde a

$G' = 11.58/1.324 = 8.75 \text{ m}^3/\text{h}$ por columna y por las cinco columnas $8.75 \times 5 = 43.75 \text{ m}^3/\text{h}$.

Las dimensiones del ambiente, dan un volumen total de aire a tratar de

$$16 \times 20 \times 6 = 1\,920 \text{ m}^3$$

Para poder circular todo ese aire una vez por hora, se deberá aumentar el diámetro de las columnas o aumentar su número.

Ejemplo 3

Una instalación de filtrado a través de un lecho de arena, cada 24 h es sometida a un lavado del lecho, haciendo circular en sentido opuesto al de su utilización, o sea, desde abajo hacia arriba, una corriente de agua a 20°C, para eliminar el limo y las partículas sólidas retenidas. Para un lavado eficiente, que asegure el arrastre de todas las suciedades retenidas, se ha comprobado que la velocidad del agua debe estar alrededor de los 0.05 pies/seg.

Se desea conocer la expansión que se producirá en el lecho para ese valor de velocidad del agua y si se está lo suficientemente lejos del valor a que comenzará el arrastre para las partículas de arena que forman el lecho filtrante.

Información Disponible:

Peso específico de la arena = 2.60; porosidad del lecho = 0.50.
Análisis por tamizado:

d_{pi} plg	x_i	d_{pi} plg	x_i	d_{pi} plg	x_i
0.024	0.05	0.0291	0.18	0.0360	0.12
0.0254	0.08	0.0311	0.18	0.0393	0.10
0.0273	0.14	0.0334	0.15		
				Suma	1.00

Calculamos el diámetro medio de las partículas del lecho:

$$x_i/d_{pi} = 2.08 - 3.15 - 5.13 - 6.02 - 5.79 - 4.49 - 3.33 - 2.55$$

$$\Sigma x_i/d_{pi} = 32.24$$
$$d_p = 1/32.54 = 0.031 \text{ plg.}$$

De tablas obtenemos el valor de viscosidad del agua a 20°C: 1.05 cpoises.

Como por el valor del término $\rho_F(\rho_S - \rho_F)$ no caemos dentro del ámbito de aplicación del nomograma de la Fig. 29.14 aplicamos directamente la Ec. [14]

$$G_{mf} = 690 \frac{d_p^{1.82}[\rho_F(\rho_S - \rho_F)]^{0.94}}{\mu 0.88}$$

$$= 690 \frac{0.031^{1.82} \times [62.3(62.3 \times 2.6 - 62.3]^{0.94}}{1.05^{0.88}}$$

$$G_{mf} = 4\,343.5 \text{ lb/h} \cdot \text{pie}^2$$

Para valores del Re superiores a 5.0 el valor anterior de G_{mf} debe ser corregido y por ello procedemos a calcular el Re para constatar en qué intervalo estamos trabajando:

$$\text{Re}_m = \frac{d_p \cdot G_{mf}}{\mu} = \frac{0.031 \times 4\,343.5}{12 \times 1.05 \times 2.42} = 4.42,$$

por lo tanto, no corresponde corrección. Aplicaremos la correlación de Richardson y Zaki considerando que el diámetro del lecho excede en mucho al diámetro de cada partícula, por lo que

$$d_p/D_c \to 0$$

A la velocidad estimada de 0.05 pies/seg

$$G_f = 0.05 \times 62.3 \times 3\,600$$
$$= 11.214.0 \text{ lb/h} \cdot \text{pie}^2$$

y el Re:

$$\text{Re} = \frac{0.031 \times 11\,214}{12 \times 1.05 \times 2.42} = 11.4$$

corresponde aplicar la Ec. [21] para hallar el valor de n:

$$n = (4.45 + 18 \frac{dp}{D_c}) \text{Re}^{-0.1} = 3.49$$

En un papel doble logaritmo representamos ε *versus* Re. En ese gráfico ubicamos el punto de coordenadas (Re_m, ε_{mf}), o sea, (4 343.5, 0.5) y a partir de ese punto trazamos una línea de pendiente

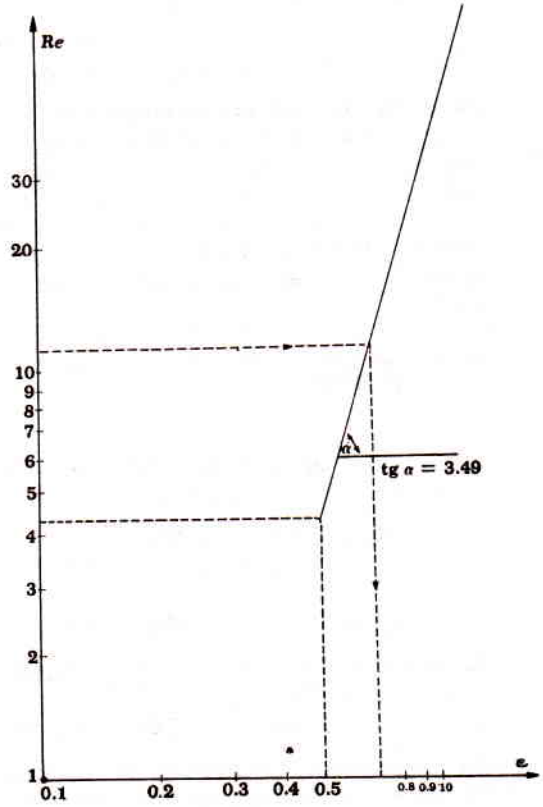


Fig. 29.32. Ej. 3.

igual a n (3.49). Sobre esa línea leemos el valor de porosidad de lecho que corresponde a la velocidad G_f de fluido a utilizarse (Fig. 29.32). Resulta así $\varepsilon = 0.67$ con lo que la expansión del lecho será:

$$\frac{50(1 - 0.5)}{(1 - 0.67)} = 75.8 \text{ plg}$$

(altura final del lecho expandido)

Para obtener la velocidad a la que comienza el arrastre de partículas sólidas del lecho, haremos el cálculo para aquella fracción de tamaños menores que el valor medio ya que serán las primeras en ser llevadas por el fluido. Trabajaremos con un valor de d_p igual a 0.025 plg. Para este valor calculamos el número de fluidización Fl de acuerdo a la expresión [28].

$$Fl = \frac{\mu^2}{\rho_F(\rho_S - \rho_F)d_p^3 \cdot g} = \frac{(1.05 \times 2.42)^2 \times 12^3}{62.3(62.3 \times 2.6 - 62.3)0.025^3 \times 32.2 \times 3\,600^2}$$

$$= 2.75 \times 10^{-4}$$

En el diagrama de la Fig. 29.24 que da la correlación de Pinchbeck y Popper para ese valor del número de fluidización se obtiene

$$\frac{\text{Re}_T}{\text{Re}_{mf}} = 13;$$

en consecuencia,

$$\text{Re}_T = 4.42 \times 13 = 57.5$$

$$G_T = 57.5 \times 1.05 \times 2.42 \times 12/0.025$$

$$= 70\,131.2 \text{ lb/h} \cdot \text{pie}^2$$

lo que nos indica que estaremos trabajando en una zona de velocidades de fluido bastante lejos del valor de arrastre

$$(G_f = 11\,214.0 \text{ lb/h} \cdot \text{pie}^2).$$

Nomenclatura de Fluidización

A = área de sección normal de equipo
A_e = área de esfera de volumen equivalente
A_p = área de partícula
C = constante experimental
C = concentración real del agente trazador a la altura Z del punto de introducción
C_o = concentración del gas trazador para una mezcla perfecta del sistema
d_p = diámetro partícula
D_c = diámetro equipo, cámara
f_p = factor de fricción
Fl = número de fluidización
Fr = número de Froude
g = aceleración de la gravedad
g_c = factor de conversión de la Ley de Newton
G = velocidad másica del fluido
G_f = velocidad másica para sistema fluidizado
G_{mf} = velocidad másica para instante de inicio de fluidización
G_T = velocidad másica para transporte de sólido
K = constante
K = grupo dimensional utilizado en la correlación de Wilhelm y Kwaluk
L = altura de lecho fluidizado en reactor
n = exponente empírico
p = presión del gas
P = presión del fluido
PM = peso molecular, kmol
Q = flujo volumétrico de gas a través de lecho
R = constante de los gases ideales
r = relación de expansión
Re = número de Reynolds
Re_f = número de Reynolds para sistema fluidizado
Re_T = número de Reynolds para arrastre de sólido
t = temperatura
T = temperatura absoluta
u = velocidad lineal del fluido
u_f = velocidad lineal para sistema fluidizado
u_{mf} = velocidad lineal para inicio de fluidización
u_o = velocidad media superficial del fluido en conducto vacío
u_T = velocidad lineal para arrastre de sólidos
v = volumen específico de fluido
V = volumen de partícula
W = peso del lecho
x = fracción en peso de partícula según se obtiene por tamizado
X = probabilidad
Z_e = altura de lecho fijo
Z_f = altura de lecho fluidizado
β = factor de compresibilidad del gas
ε = porosidad del lecho
ε_{mf} = porosidad del lecho al inicio de fluidización

θ = tiempo
θ_0 = tiempo medio
λ = factor de forma de la partícula
μ = viscosidad del fluido
ρ = densidad
ρ_F = densidad del fluido
ρ_S = densidad del sólido
ϕ = ángulo de fricción interna

subíndice *i*: indica propiedad referida al componente *i*.

BIBLIOGRAFIA

1. C. Van Heerden, D. Nobel y D. W. Krevelan, *Chem. Eng. Sci.*, *1*, 37 (1951).
2. P. R. Johnson, *U.S. Patent* 2.585.469 (1952).
3. J. Kozeny, *Sitz. Akad. Wiss. in Wien, 136a*, 217 (1927).
4. M. Leva, *Chem. Eng. Prog.*, 44, 619 (1948); 47, 39 (1951).

   Chem. Eng., 64, 289 (1957).
   Fluidization, McGraw-Hill, Nueva York (1959).
   Bull. 504, U.S Bureau of Mines Washington (1951).
   Genie Chimique, 75, No. 2, 33 (1956).
5. O. P. Agarwal y J. A. Storrow, *Chem. Ind., London*, 278 (1951).
6. R. Andrieu, *Thesis*, University of Nancy, Francia (1956).
7. H. Kramers, *Chem. Eng. Sci.*, *1*, 35 (1951).
8. G. L. Matheson, W. A. Herbst y P. H. Holt, *Ind. Eng. Chem.*, *41*. 1104 (1949).
9. R. H. Wilhelm y M. Kwauk, *Chem. Eng. Prog.*, 44, 201 (1948).
10. F. A. Zenz y D. F. Othmer, *Fluidisation and Fluid — Particle Systems*, Ed. Reinhold, N. Y. (1960).
11. A. J. Baerg y J. Klassen, *Can. J. Research*, F28, 287 (1950).
12. P. C. Carman, *Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)*, 15, 150 (1937).
13. S. Ergun, *Chem. Eng. Progr.*, 48, 89 (1952).
14. J. Furukawa y T. Ohmae, *Chem. High Polymers (Tokio)*, *8*, No. 2, 111 (1951).
15. C. O. Miller y A. K. Logwinuk, *Ind. Eng. Chem.* 43, 1220 (1951).
16. a. S. Yagi y T. Shirai, *Chem. Eng. (Tokio) 16*, 2 (1952).
    b. S. Yagi e I. Muchi, *Ibid. 16*, 307 (1952).
17. H. Verschoor, *Appl. Sci. Research, A2*. 155 (1950).
18. R. Jottrand, *J. Appl. Chem. (London)*, 2, Supl. Issue, S17 (1952).
19. F. Zenz y N. A. Weil, *A. I. Ch. E. J.*, 4, 472 (1958).
20. F. Zenz, *Petr. Refiner*, 36, No. 7, 175 (1957).
21. K. Ridgway y E. Segovia, *Mfg. Chemist Aerosol News*, 37, No. 12, 39 (1966).
22. J. P. Richardson y W. N: Zaki, *Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)*, 32, 35 (1954).
23. J. Frantz, *Chem. Eng.*, 69, 161 (1962).
24. L. J. Jolley y J. E. Stantan, *J. Appl. Chem. (London)*, 2. Supl. Issue, S62, S68 (1952).
25. W. Lewis, E. R. Gilliland y W. C. Bauer, *Ind. Eng. Chem.*, *41*, 1104 (1949).
26. R. D. Morse, *Chem. Eng. Progr.*, 47, 199 (1951); 51, 1170 (1955).
27. P. H. Pinchbeck y F. Popper, *Chem. Eng. Sci.*, 6, 57 (1956).
28. D. E. Wuster, *U. S. Patent* 2.648.609 — 2.997.241.
    J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed., *48*, 451 (1959).
    J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed., *49*, 82 (1960).
29. R. E. Singiser y W. Lowenthal, *J. Pharm. Sci.*, 50, 168 (1961).
30. M. W. Scott, H. A. Lieberman y A. S. Rankell, *Ibid.*, 53, 314 (1964).
31. S. R. Tailby y M. A. T. Cocquerel, *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, 39. 195 (1961).
32. B. S. Malone, *Thesis*, University of London (1963).
33. P. Reboux, *Phénomenes de fluidisation*, Association Francaise de Fluidisation (1954).
34. E. R. Gilliland y E. A. Mason, *Ind. Eng. Chem.*, *41*, 1191 (1949); 44, 218 (1952).

Capítulo 30

Cristalización

AURELIO R. HERNANDEZ

Operación unitaria de gran importancia por la cada vez mayor cantidad de productos cristalinos que la industria elabora. Desde la producción clásica de azúcar, sal de cocina fertilizantes, materiales cerámicos, productos farmacéuticos, hasta los campos actualmente en desarrollo de metalurgia moderna, estado sólido, virología, son ejemplos de aplicación de los fundamentos de la cristalización. Si bien hasta el presente, en los cálculos de equipos se recurre en alta proporción a técnicas empíricas, es de esperar que un esclarecimiento de los principios involucrados, conduzca a avances espectaculares y necesarios en esta operación.

Cristalización puede tener lugar a partir de soluciones, sólidos fundidos o vapores. Cualquiera sea el proceso, el cristal formado es más puro que la fase homogénea en donde se originó, de ahí su importancia como técnica de separación y purificación de componentes. Es posible así conseguir purezas cercanas al 100% aun para componentes en mezclas de propiedades muy semejantes (separación de isómeros) a temperaturas relativamente bajas (materiales termosensibles).

Vamos a considerar sólo la cristalización a partir de soluciones, por corresponder más específicamente a nuestra área y ser el caso de mayor difusión en la industria.

30.1. ESTADO CRISTALINO

Definimos un cristal como una partícula homogénea de sólido, en donde los elementos químicos constitutivos, átomos, moléculas o iones, están dispuestos según esquemas en el espacio que se repiten regularmente, formando un reticulado característico que puede ponerse en evidencia, por ejemplo, por técnicas de difracción con rayos X. Es así que el cristal aparece como la forma más organizada de la materia no viva. Una sustancia cristalina puede corresponder a uno de los siguientes cinco tipos, de acuerdo a las uniones que mantienen en sus posiciones dentro de la red espacial a las partículas elementales:

— *Cristales metálicos*, formados por átomos de los elementos electropositivos, unidos por fuertes enlaces interatómicos de tipo electrostático, con gran movilidad de electrones (iones positivos-electrones libres). Esa movilidad (vapor o caldo de electrones) les confiere excelentes propiedades conductoras del calor y de la electricidad. En las aleaciones metálicas, que no siguen las reglas de la valencia, puede haber o no una definida orientación de los átomos de cada componente.

— *Cristales iónicos*, resultan de la combinación de elementos fuertemente electronegativos con otros fuertemente electropositivos, como sucede en la sal común. Siguen las reglas de la valencia y los iones resultantes son los que forman el reticulado cristalino, manteniéndose unidos por potentes fuerzas electrostáticas (tipo Coulomb). Pueden incluir agua de cristalización y fundidos son buenos conductores de la electricidad.

— *Cristales de valencia*, formados por combinaciones de los elementos livianos del medio de la Tabla Periódica, como sucede en los carburos y en el diamante. Siguen las reglas de la valencia y están fuertemente unidos por pares de electrones compartidos (covalencia). Ello les confiere gran dureza, pobres clivajes, baja conductividad eléctrica y altos puntos de fusión.

— *Cristales moleculares*, formados por átomos inertes (gases raros) o por moléculas de órbitas exteriores completas (compuestos orgánicos) débilmente unidos por fuerzas residuales del tipo de Van der Waals. Son blandos, con bajos puntos de fusión y no siempre siguen las reglas de la valencia.

— *Semiconductores*, incorporan con facilidad determinadas impurezas, lo que les confiere propiedades particulares muy interesantes que han encontrado aplicación tecnológica (caso del Ge y del Si-transistores-tiristor).

30.2. SISTEMAS CRISTALOGRAFICOS

Los cristales pueden presentarse en gran variedad de formas. Para cada sustancia definida, sus cristales presentan caras que, independientes de su tamaño relativo, forman entre ellas ángulos constantes y característicos. En esa constancia de ángulos se basa el sistema de clasificación cristalográfica (Ley de Haüy).

Se elige un sistema de ejes de simetría, generalmente tres, como intersección de tres planos característicos del cristal. Esos tres ejes, al ser cortados por un cuarto plano nos dan tres segmentos, cuyas medidas relativas caracterizan al cristal. Ellas podrán ser iguales para los tres ejes, iguales para dos y distinto para el tercero, o bien distintos para los tres.

Las combinaciones que resultan de considerar tales tres longitudes de ejes y los ángulos constantes entre caras, permiten reducir las treinta y dos clases de simetría cristalina, que Hassel describiera en 1930, a sólo siete sistemas cristalográficos, que son los siguientes (ver Fig. 30.1 y Cuadro 30.I):

A. *Sistema triclínico* (*anórtico*): tres ejes de distinta longitud, ángulos distintos, ninguno de 90°.

B. *Sistema monoclínico*: tres ejes de distinta longitud, dos en ángulo recto y el tercero inclinado respecto de los otros dos.

C. *Sistema ortorrómbico* (*rómbico*): tres ejes de distinta longitud perpendiculares entre sí.

D. *Sistema romboédrico* (*trigonal*): tres ejes de igual longitud, igualmente inclinados, ángulos iguales entre sí y distintos de 90°.

E. *Sistema tetragonal*: tres ejes perpendiculares entre sí, dos iguales en longitud y distintos al tercero.

F. *Sistema hexagonal*: único sistema con cuatro ejes de simetría. Tres ejes iguales a 60° uno de otro, en un mismo plano. Un cuarto eje perpendicular a los anteriores y de distinta longitud.

G. *Sistema cúbico* (*regular*): tres ejes de igual longitud, perpendiculares entre sí.

Que una sustancia cristalice en el sistema cúbico, no quiere decir que la forma con que se presenten sus cristales sea la de un cubo. El macrocristal que observemos podrá ser un cubo, una aguja, una placa, o una lámina, o incluso un agregado o racimo de cristales imperfectos. Esa disposición final, resulta de un crecimiento relativo distinto para las diferentes caras, tipo de crecimiento que es característico de cada material. Pero, prolongando adecuadamente dichas caras, encontraremos que la simetría que resulta es la correspondiente al sistema cúbico, esto es, tres ejes de igual longitud relativa, perpendiculares entre sí.

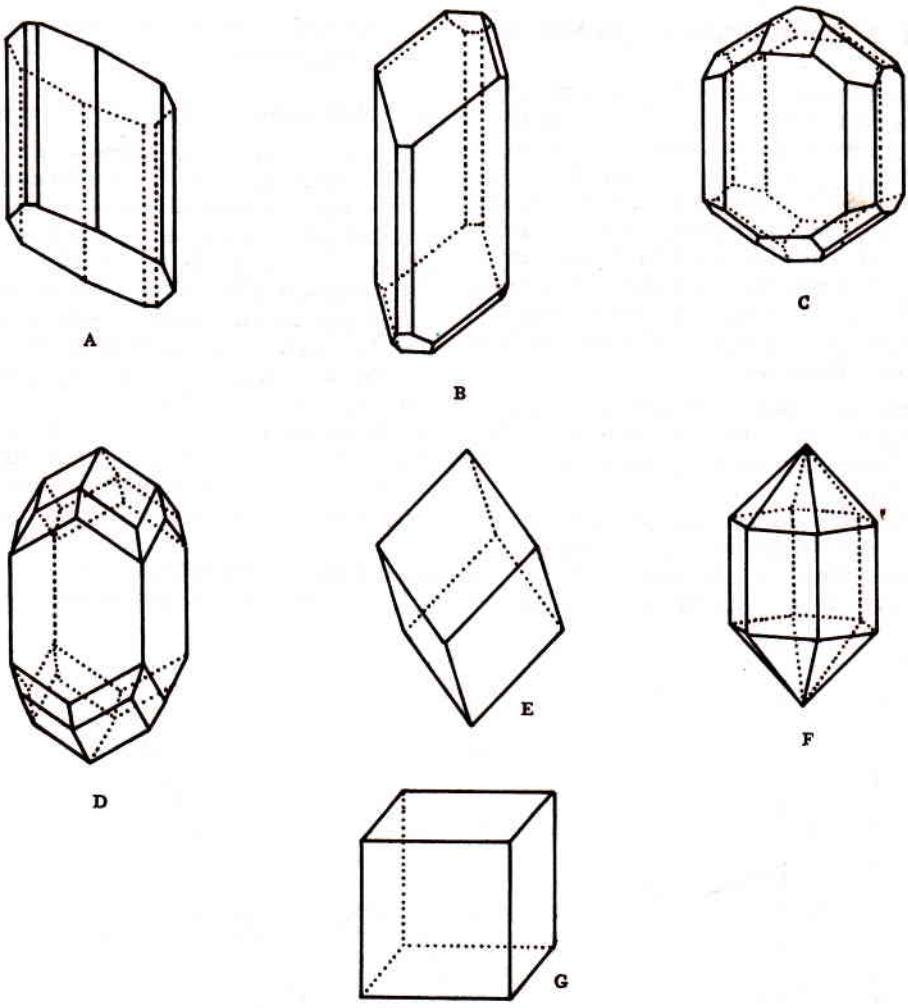


FIG. 30.1. Sistemas cristalográficos. A = triclínico; B = monoclínico, C = ortorrómbico; D = tetragonal; E = romboédrico; F = hexagonal; G = cúbico.

CUADRO 30.I. CARACTERISTICAS DE LOS SISTEMAS CRISTALOGRAFICOS

SISTEMA	PARAMETROS CRISTALINOS: LONGITUDES AXIALES	PARAMETROS CRISTALINOS: ANGULOS CRISTALINOS	EJEMPLOS
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	NaCl — SnCl — CsCl — Cu
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	SnO_2 — Sn
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	K_2SO_4 — I_2
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	Al_2O_3 — As — Bi
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta = \gamma = 90°$	$KClO_3$ — S
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$
Hexagonal	$a = b = c \neq d$	$\alpha = \beta = \gamma = 60°$, $\delta = 90°$	SiO_2 (cuarzo) — Berilo

30.3. FUNDAMENTOS TEORICOS

Como en todo proceso de transferencia de materia entre fases, la fuerza impulsora es un gradiente de concentraciones, entre la solución y la cara del cristal del sólido en crecimiento. Esto exige que se alcance una cierta sobresaturación, o sea que se sobrepase el valor de solubilidad que corresponda a la temperatura y presión del sistema. La manera de obtener esa sobresaturación, va a depender del tipo de sistema que consideremos. Podrá ser:

a) por eliminación de solvente (concentración de la solución por evaporación);
b) disminución de la temperatura (enfriamiento);
c) agregado de un tercer componente que modifique las relaciones originales de solubilidad y provoque la separación del soluto a cristalizar (agregado de alcohol a soluciones acuosas de sales inorgánicas).

A. Solubilidad y Sobresaturación

Ostwald propuso por primera vez el término "sobresaturación" introduciendo asimismo los conceptos de "estado metaestable" y "labilidad" al exponer su teoría de la formación y crecimiento de cristales.

La solubilidad de un soluto en un solvente, a distintas temperaturas, da lugar a la curva de saturación o de solubilidad, en diagramas de concentraciones versus temperaturas. Tales curvas de equilibrio presentan formas diferentes para sustancias distintas y de su observación se puede inferir el grado de dependencia de la solubilidad respecto de la temperatura para cada sustancia. En general, esa relación no se obtendría sin recurrir a determinaciones experimentales que permitan el trazado de las curvas correspon-

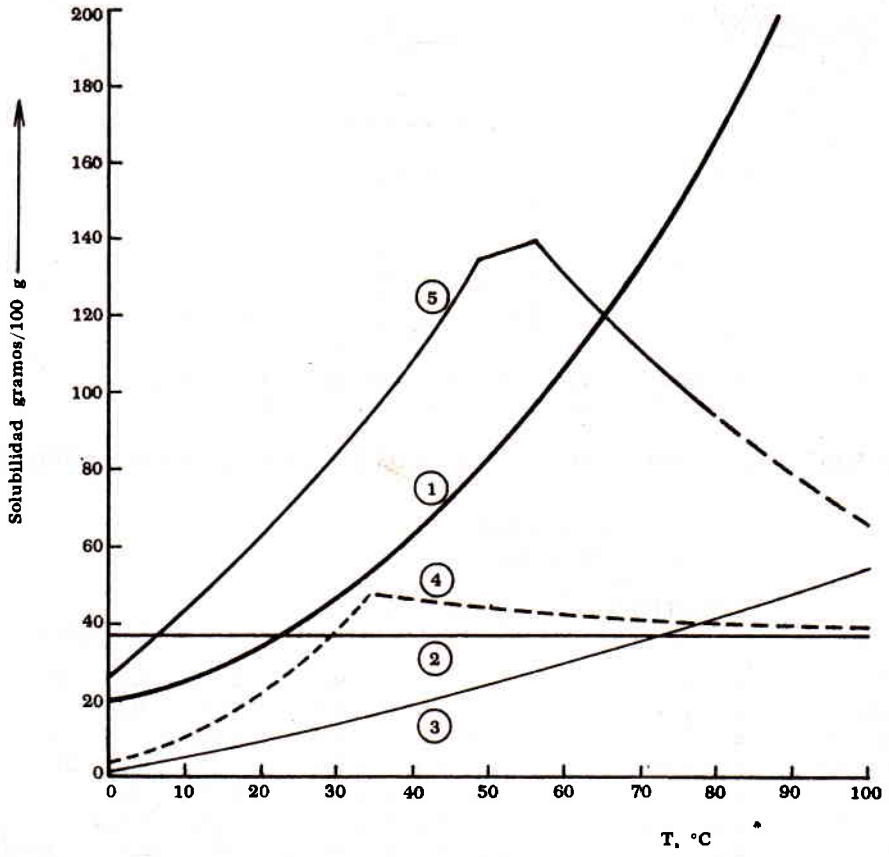


FIG. 30.2. Curvas de solubilidad. 1, KNO_3; 2, NaCl; 3. Na_2SO_4. $10H_2O/Na_2SO_4$; 4. $KClO_3$; 5, $FeSO_4$. $7H_2O$.

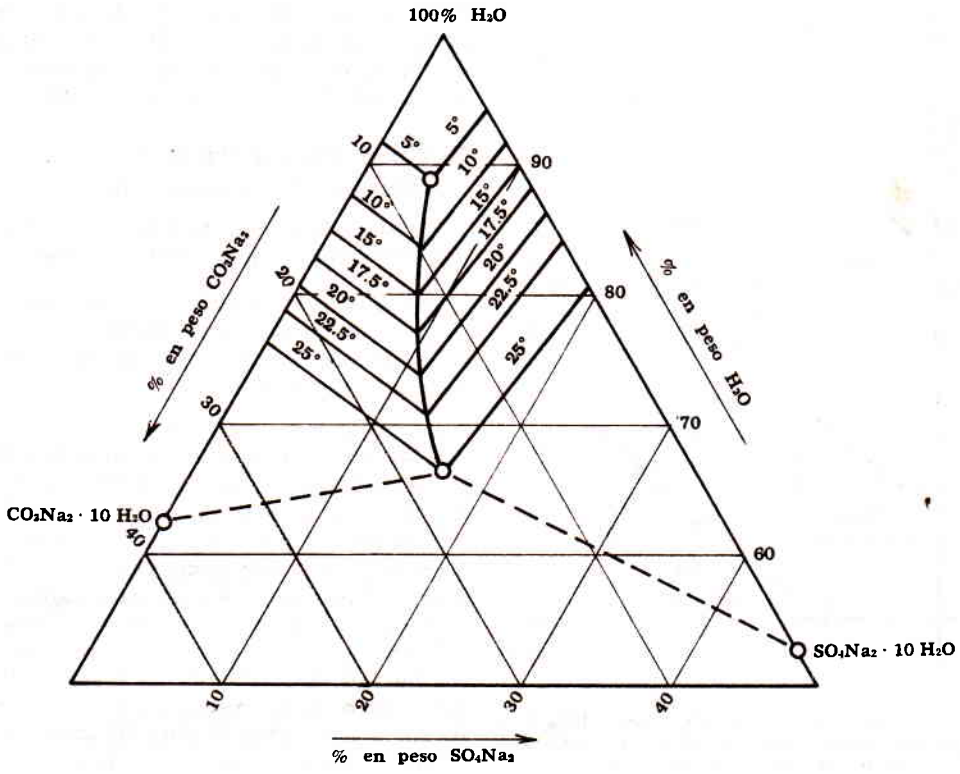


FIG. 30.3. Solubilidad del sistema $Na_2CO_3 - Na_2SO_4 - H_2O$. Diagrama triangular.

dientes. Por otra parte, es evidente que el conocimiento de tales diagramas es imprescindible para elegir la técnica correcta de provocar la cristalización del soluto.

Así podemos ver en la Fig. 30.2 que el enfriamiento de la solución para cristalizar el ClNa disuelto, probablemente no es económico, en tanto, sí sería la técnica indicada para el NO_3K.

Cuando se trata de sistemas con tres componentes o sistemas multicomponentes que pueden considerarse como si fueran sólo tres, los datos de solubilidades mutuas se presentan generalmente en forma de diagramas triangulares. Sobre cada lado se llevan las concentraciones de un componente y los vértices corresponden a componentes puros. Las mezclas binarias están ubicadas sobre los lados, y todo punto interior del triángulo corresponde a un sistema ternario. A tales diagramas son de aplicación los esquemas de adición o sustracción de fases o corrientes, según la regla de la palanca o del centro de gravedad, lo que permite técnicas gráficas de resolución de problemas de cálculos de diseños industriales en forma elegante y rápida (ver Fig. 30.3).

La teoría de Ostwald (57) y los trabajos confirmatorios de Miers (48) parecen llevar al siguiente esquema para el proceso de cristalización.

En sistemas de sustancias en disolución, el solvente aparece con una cierta capacidad de sobresaturación, lo que hace que la formación y crecimiento de cristales no tenga lugar a partir de la solución, no bien se exceda el valor de saturación. Es necesario alcanzar un cierto grado de exceso respecto a ese valor de solubilidad, teóricamente máximo, para que el fenómeno de cristalización se produzca. Es posible así, encontrar valores de sobresaturación a cada temperatura, para todo sistema soluto-solvente, de manera tal que se puede representar en el diagrama temperatura-concentraciones (Fig. 30.4) una curva llamada de sobresaturación, aproximadamente paralela a la de solubilidad. Esa curva nos indica que no habrá formación de cristales en la solución considerada, hasta

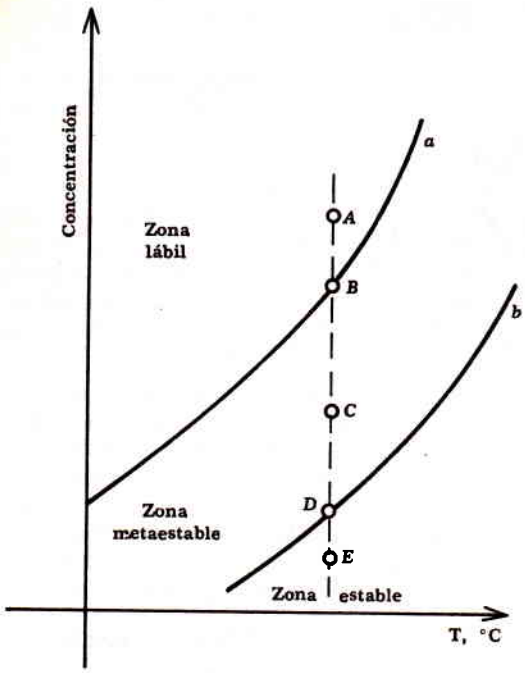


FIG. 30.4. Curva de sobresaturación. Diagrama temperatura/concentración. a, límite de sobresaturación; b, límite de saturación.

que la temperatura o la concentración no se modifiquen de manera de sobrepasar dicha curva de sobresaturación y penetrar en la región lábil. Entre ambas curvas, la de solubilidad y la de sobresaturación, se extiende la zona metaestable, tal que todo punto dentro de ella, como el C, representa un sistema metaestable que no cristalizará el soluto, pero, que permitirá el crecimiento de cristales que se le adicionen (siembra de cristales). Los puntos incluidos en la zona lábil, como el A, corresponden a sistemas inestables que, espontáneamente, generarán núcleos, disminuyendo la concentración hasta el valor correspondiente al punto D al cabo de un cierto tiempo. Como ya se dijo antes, sistemas representados por los puntos D (saturación) o E (no saturación) no darán lugar a la formación ni crecimiento de cristales.

Si bien se ha demostrado últimamente que los límites de sobresaturación, para un determinado sistema pueden variar con las condiciones externas, como ser temperatura inicial, valor del pH, intensidad de agitación, viscosidad de la solución, grado de impurezas, etc., lo que ha restado algo de validez a los postulados de Ostwald-Miers, el esquema descrito es útil como representación simplificada del comportamiento de soluciones (2, 16, 27, 28, 29, 80, 90).

B. Nucleación—Formación de Centros de Cristalización

En el proceso de cristalización se pueden diferenciar dos etapas fundamentales:

— Nucleación o formación de gérmenes o centros de cristalización.
— Crecimiento de dichos núcleos para formar el macrocristal.

Ambos procesos estarán ocurriendo simultáneamente, pero, para clarificar el problema, comenzaremos por considerarlos por separado (10, 14, 25, 60).

Entendemos por nucleación la formación, a partir de una fase homogénea metaestable, de las más pequeñas partículas capaces de permanecer estables y continuar creciendo en tamaño. Partículas de menor tamaño que los núcleos se disolverán en la solución. El mecanismo es el mismo para la formación de núcleos a partir de una solución, de un sólido fundido, o bien de vapores condensantes. Precisamente, muchos de nuestros conocimientos actuales, que aplicamos a cristalización en soluciones, han resultado de estudios efectuados sobre sustancias fundidas y vapores en condensación (lluvia artificial). La nucleación podrá ser espontánea o indu-

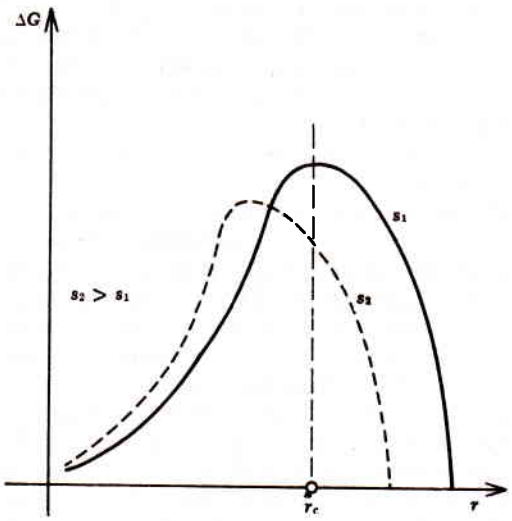


FIG. 30.5. Energía libre de nucleación.

cida. La primera se da raramente y pareciera deberse a variaciones fortuitas de concentraciones o temperaturas en escala molecular.

Para inducir una nucleación podemos recurrir a alguno de los siguientes métodos:

- — impacto mecánico, como resultado de agitaciones o choques entre cristales e incluso por efecto de ondas ultrasónicas,
- — efectos catalíticos debidos a cristales existentes o agregados, a impurezas sólidas incorporadas al sistema, ya sea, macroscópicas o microscópicas, y a sólidos pertenecientes o entrampados en las paredes del recipiente,
- — variaciones locales de concentraciones o temperaturas por deficiente agitación o evaporación superficial.

El trabajo necesario para la formación de un núcleo cristalino puede obtenerse por aplicación de la fórmula de Gibbs [1] considerando el aumento de superficie que se produce:

$$W = \frac{1}{5}\Sigma(\sigma \cdot A) \qquad [1]$$

siendo:

σ = energía superficial
A = superficie de una cara del cristal
$\Sigma\sigma \cdot A$ = energía de todas las caras del cristal

Cuando W es muy grande, la solución es estable y no cristaliza; si W es baja aumenta la probabilidad de formación de cristales (1).

Partiendo de esta ecuación de Gibbs, La Mer (39, 40) ha derivado una expresión que permite calcular el cambio en energía libre, ΔG, que se produce por la formación de núcleos de radio r:

$$\Delta G = 4 \cdot \pi \cdot \sigma(r^2 - \frac{2}{3}\frac{r^3}{r_c}) \qquad [2]$$

La Fig. 30.5 es la representación gráfica de esta ecuación y muestra un máximo que corresponde al valor de r_c (radio crítico del núcleo). Si el agregado de partículas elementales alcanza a sobrepasar dicho valor de r_c, en tamaño, se producirá espontáneamente un crecimiento, ya que a un aumento de r a partir de ese valor crítico, corresponde una disminución de G. También es cierto que, a partir de r_c y yendo hacia la izquierda, a valores menores para r, la energía libre baja (redisolución del núcleo).

La conclusión más importante que obtenemos de la gráfica de la Fig. 30.5 es que el núcleo debe sobrepasar un cierto valor crítico mínimo para hacerse estable y dar lugar, por crecimiento, a la aparición de cristales. Además, tanto mayor es la sobresaturación, menor el tamaño del núcleo crítico, como muestra la curva S_2 (51, 54, 55, 85, 86).

Las mismas conclusiones se obtienen a partir de la ecuación de Lord Kelvin, mostrando que, en condiciones similares, la presión de vapor de superficies convexas es mayor que la de superficies planas:

$$P_r = P_s + \frac{2 \cdot \sigma}{r}\frac{\rho_v}{\rho_L} \qquad [3]$$

siendo:

P_r = presión de vapor en superficies convexas de radio r
P_s = presión de vapor en superficies planas
σ = tensión superficial
ρ_v, ρ_L = densidades del vapor y del líquido

Esto resulta porque las moléculas en gotas grandes están unidas más fuertemente que en las gotas pequeñas, por lo que los agregados mayores tienden a continuar creciendo a expensas de los pequeños.

Si bien esto supone que nunca se podrían formar gotas pequeñas, en la realidad siempre se producirán heterogeneidades localizadas, suficientemente grandes en escala molecular, como para dar lugar a la aparición de cierto número de núcleos.

Lo mismo se aplica al caso de soluciones y núcleos cristalinos.

La expresión de Lord Kelvin permite llegar a la siguiente, propuesta por Frenkel [4] que da el trabajo de nucleación, verdadera barrera energética a superar para que la formación de núcleos tenga lugar:

$$\Delta W = \frac{16}{3} \cdot \frac{\pi \cdot \sigma^3 \cdot V_m^2}{n \cdot R \cdot T \ln S)^2}$$

$$= \frac{4}{3} \cdot \frac{\pi \cdot \sigma^2 \cdot V_m}{n \cdot R \cdot T \cdot \ln S} D_c$$

siendo:

V_m = volumen molar fase sólida,
n = número de iones por molécula de soluto,
R = constante de los gases,
T = temperatura en K,
S = relación de sobresaturación $S = p/p_s = c/c_s$,
p = presión de vapor de la gota o núcleo
p_s = presión de vapor de la solución saturada,
c = concentración actual de la solución sobresaturada,
c_s = concentración de la solución saturada, fracción molar,
D_c = diámetro crítico del núcleo.

En lo que se refiere a la cinética de la nucleación, las fórmulas cuantitativas propuestas son del tipo general:

$$\frac{dN}{d\theta} = \nu \cdot (e)^{-\frac{\Delta G}{kT}}$$

$$= \nu \cdot (e)^{-\frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma^3 \cdot V_m^2 \cdot N_a}{3n^2 \cdot (R \cdot T)^3 (\ln S)^2}} \qquad [5]$$

El factor dominante en el exponente es el que incluye a S.

siendo:

σ = tensión superficial
G = energía libre de activación, trabajo de formar una nueva fase
ν = factor de frecuencia (velocidad de choque de partículas elementales contra las caras del cristal)
N = número de núcleos por cm³ formados en el tiempo θ
k = constante de Boltzman: 1.3805×10^{-16} erg/mol K
N_a = número de Avogadro 6.025×10^{23} moléculas/mol
R = constante de los gases 8.3143×10^7 erg/mol K

El factor de frecuencia ν debe ser determinado experimentalmente (7.15). Se presume que el mecanismo de choque es el de una sucesión de colisiones del germen con átomos individuales, hasta alcanzar el tamaño correspondiente al núcleo hasta estabilizarse.

Becker y Doering (5) han propuesto que ν es proporcional a S^2, dando como expresión simplificada de tal dependencia:

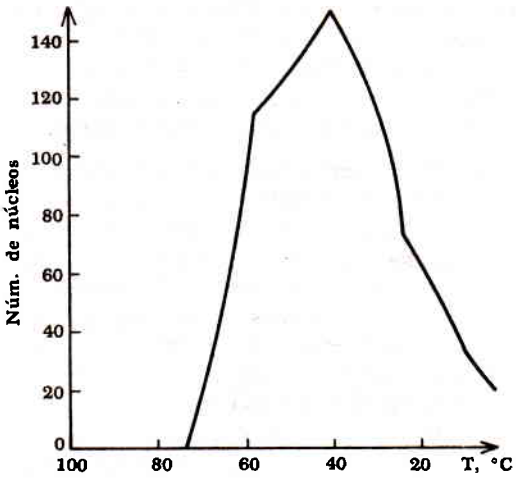


FIG. 30.6. Variación del proceso de nucleación con la temperatura (75).

$dN/d\theta = K_N \cdot S^m$ siendo m el orden del proceso.

La presencia de catalizadores, nucleación heterogénea, como cristales agregados, polvos o impurezas sólidas disminuye apreciablemente la barrera o nivel mínimo

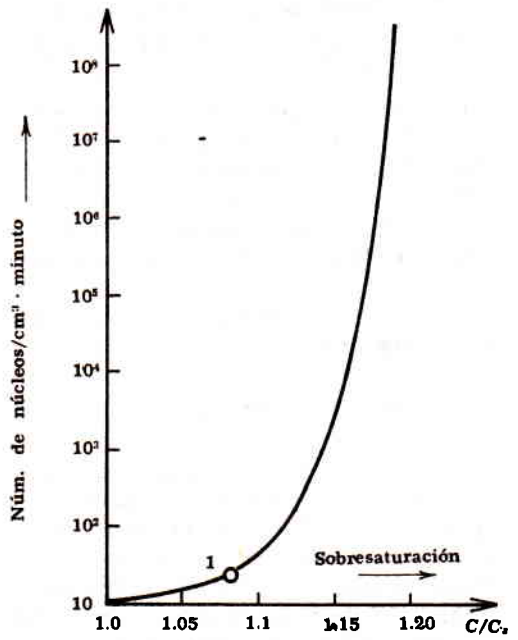


FIG. 30.7. Variación del proceso de nucleación con el grado de sobresaturación.

de energía necesaria para la aparición de centros de cristalización, en especial, si, al mismo tiempo el sistema es agitado.

El verdadero mecanismo de acción no se ha esclarecido todavía (45, 58, 77, 81, 82) y falta mucho trabajo al respecto, por lo que la aplicación práctica de esta técnica es en gran proporción empírica.

Tammann (75) ha estudiado cómo varía la nucleación con la temperatura y con la sobresaturación, (Figs. 30.6 y 30.7).

Se ve que a bajos valores de sobresaturación la velocidad es prácticamente nula, pero, alcanzándose cierto valor de concentración (punto 1), el aumento en la velocidad de formación de núcleos es notable.

En cuanto a la temperatura, si ésta disminuye, el grado de sobresaturación y la fuerza impulsora aumentan, con lo que la velocidad de formación de núcleos se incrementa rápidamente. Se alcanza un máximo y luego se produce un descenso, ya que la cinética del proceso es afectada por el descenso de temperatura.

C. Crecimiento de los Cristales

El crecimiento de los cristales en el seno de una solución es un proceso de transferencia de materia (difusión), seguido por una reacción sobre la superficie del cristal. Efectivamente, las moléculas o iones, luego de difundir a través del líquido adherido al cristal, alcanzan la cara de éste y allí deben ser aceptadas a través de valencias o fuerzas residuales del reticulado cristalino, incorporándose al mismo.

Según sea el plano reticular, será el trabajo necesario para la captación y fijación de nuevas partículas elementales, lo que explica las diferencias existentes en la velocidad de crecimiento de las distintas caras del cristal.

La fuerza impulsora para la difusión a través del líquido es, como siempre, una diferencia de concentraciones (sobresaturación): $c_i - c_s$ (Fig. 30.8).

En procesos de cristalización a partir de soluciones, es posible despreciar los efectos de transferencia de calor (disipación del calor de cristalización) y considerar el proceso como una mera transferencia de materia (lo contrario sucede en procesos de cristalización a partir de sólidos fundidos).

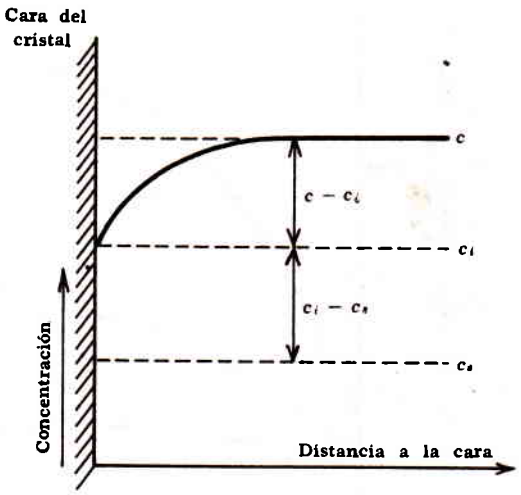


FIG. 30.8. Concentraciones cerca del cristal. c, concentración en el seno de la solución sobresaturada; c_i, concentración en la interfase; c_s, concentración de la solución saturada.

Las experiencias de Berthoud (7) y Valeton (78) han establecido que en la velocidad de crecimiento del cristal, las contribuciones relativas de la difusión a través del líquido y la reacción sobre la cara para incorporar nuevas partículas al reticulado cristalino, varían con el sistema considerado y la temperatura. En general, cuando el proceso de reacción sobre la superficie es el más lento (etapa controlante), la influencia de la temperatura es importante. Por el contrario, cuando la etapa dominante es la difusión, se conseguirá influir sobre la velocidad total de proceso por agitación del sistema (Fig. 30.9).

Las fórmulas propuestas son del tipo:

$$\frac{dm}{d\theta} = \frac{A}{\frac{1}{K} + \frac{\delta}{\mathcal{D}}} (c - c_s)^n \qquad [6]$$

siendo:

dm = masa de sólido depositada en el tiempo $d\theta$,
A = área de superficie cristalina,
δ = espesor de capa laminar líquida adherida al cristal (disminuye por agitación),
$\mathcal{D}$ = difusividad del soluto en solución. Independiente de la cara que se considere,

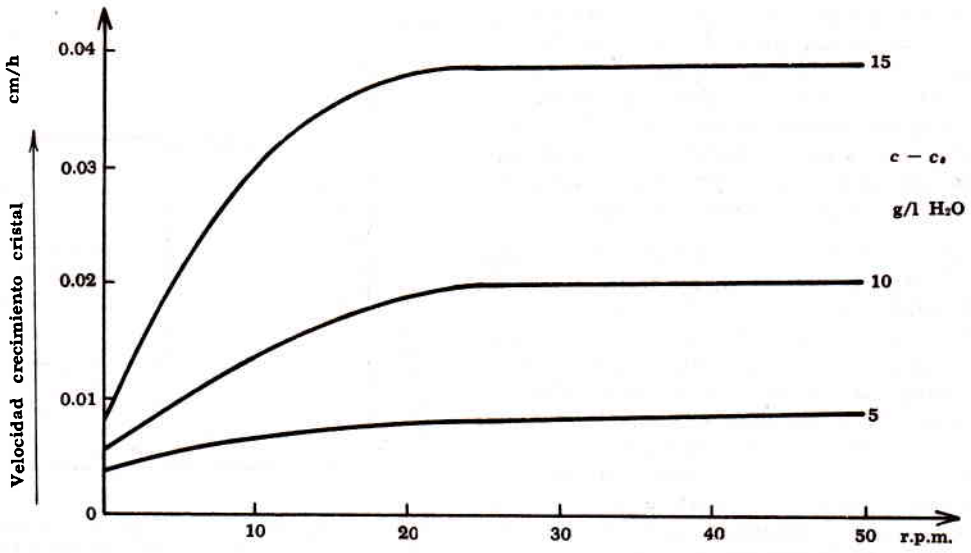


FIG. 30.9. Velocidad de crecimiento de los cristales en función de la velocidad del agitador.

K = constante para el proceso en superficie. Varía para las distintas caras
c = concentración en el seno de la solución,
c_s = concentración de saturación
n = exponente, igual o mayor que uno.

De la expresión anterior (8, 73, 74) y expresando a m y a A en función de una dimensión característica del cristal L, y suponiendo que todos los cristales considerados tienen la misma forma, la que se mantiene constante durante el crecimiento y, que éste se realiza en condiciones homogéneas y constantes de agitación y temperatura, podemos deducir:

$$\frac{dL}{d\theta} = k\Delta c \qquad [7]$$

o sea, "todos los cristales geométricamente semejantes, de la misma sustancia, suspendidos en la misma solución, crecen con la misma velocidad, independientemente del tamaño inicial". Esta es la llamada Ley ΔL, o Ley de McCabe (43, 44).

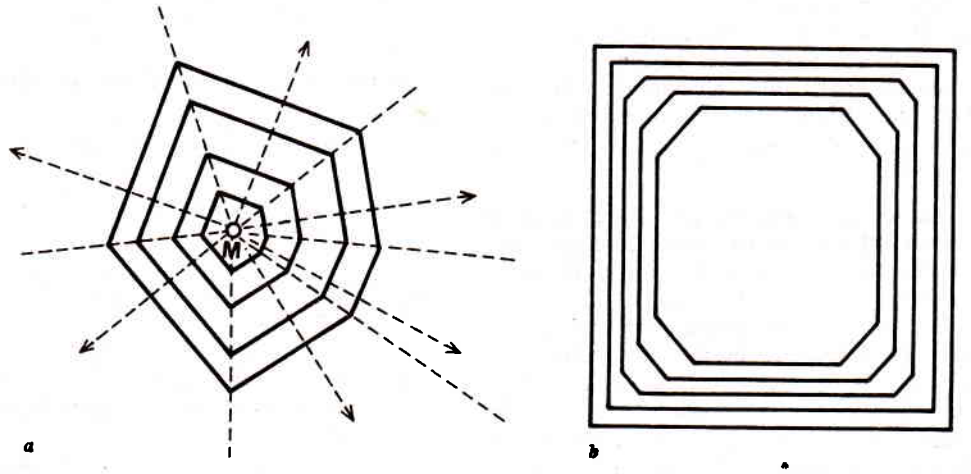


FIG. 30.10. a, crecimiento de las caras de un cristal invariante; b, velocidad de traslación de las caras de un cristal hipotético.

Al no modificarse la forma del cristal, por crecimiento o disolución, las caras de mayor tamaño deberán crecer más lentamente que las pequeñas. Dicho crecimiento, Fig. 30.10a se mide según líneas perpendiculares a las caras partiendo de un supuesto punto *M*, origen del cristal (núcleo original) por la llamada velocidad de traslación de la cara. Lo anterior equivale a decir que las caras del cristal se desplazan al crecer, en forma paralela. En la Fig. 30.10b se han marcado las posiciones de las caras de un cristal a tiempos distintos de crecimiento. Podemos ver que, en el crecimiento del cristal, sólo aquellas caras que tienen la velocidad de traslación más baja, persistirán, en tanto las de mayor velocidad tenderán a desaparecer.

a. *Forma Exterior o Hábito de un Cristal*

Con este término se alude al tamaño relativo de las caras de un cristal. El hábito de un cristal depende de las condiciones de crecimiento, en particular de la velocidad de crecimiento y por ello del grado de sobresaturación (Fig. 30.11). Es muy importante también la presencia de determinadas impurezas. Si el cristal crece muy rápidamente, presenta tendencia a formas externas distorsionadas, por ejemplo, agujas en lugar de cubos.

Se ha encontrado que la absorción de sustancias agregadas a la solución (colorantes) sobre las diferentes caras de un cristal, modifican el hábito de éste, llegándose a suprimir algunas caras en beneficio de otras (19).

También deben considerarse las modificaciones que se producen cuando cristales en crecimiento se aproximan y adhieren. Se originan cristales gemelos, con partes de orientación mutua bien precisa, o racimos o aglomerados, con cristales unidos sin orientación fija totalmente al azar. En general, en la práctica industrial, esto no es conveniente, ya que aumenta la capacidad de retención de aguas madres en los intersticios del aglomerado, desmejora la presentación del producto final y aumenta su tendencia a compactarse.

Este fenómeno no puede predecirse y sólo la experiencia indicará cómo se verá afectado el aspecto de un producto al modificarse las condiciones de cristalización. Se suele recurrir al uso de inhibidores de nucleación superficial, agentes surfactantes para impedir la formación de aglomerados (3, 4, 6, 26, 53, 59, 63, 64; 88).

b. *Mecanismo del Crecimiento*

Kossel (38) y Stranski (71) han estudiado los valores de energía necesarios para fijar iones en el retículo de un cristal del tipo cloruro de sodio.

Considerando distintas posiciones posibles para fijar un nuevo ion y la ganancia de energía que se obtendría en cada caso, resulta la siguiente escala de posibilidades decrecientes (Fig. 30.12):

Posiciones = 1 — 2 — 3 — 4 — 5 — 6

El ión se fija en la posición 1, de modo que se sigue completando la hilera y sólo

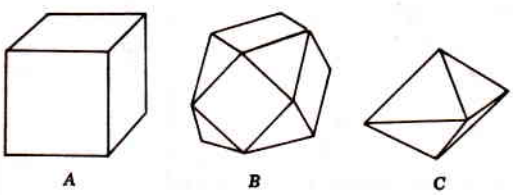


FIG. 30.11. Hábito cristalino en el sistema cúbico. A, caras cúbicas creciendo lentamente (NaCl); B, caras cúbicas y octaédricas creciendo a velocidades parejas (KCl); C, caras octaédricas creciendo más lentamente [alumbre de cromo: $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$].

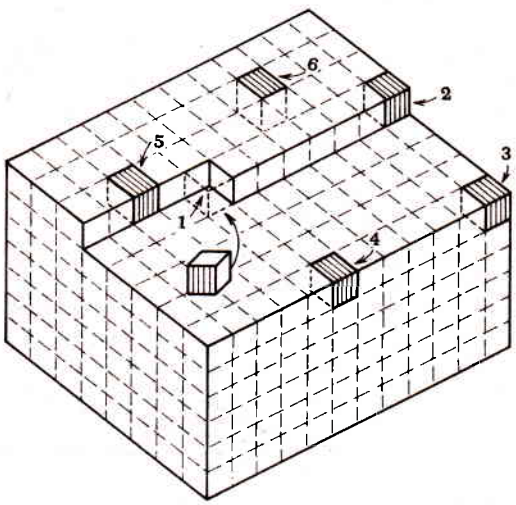


FIG. 30.12. Ganancias de energía al fijarse un ion en un cristal de cloruro de sodio. Posición 1, 0.8738; posición 2, 0.494; posición 3, 0.249; posición 4, 0.180; posición 5, 0.090; posición 6, 0.066.

entonces comienza a formarse una nueva sobre la posición 2.

El esquema resultante sería el de crecimiento capa por capa, con ciertos valores de energía mínima que deben ser superados.

No obstante, los valores de sobresaturación que serían necesarios para dar lugar a la formación de una nueva capa (25 al 50%), según el esquema anterior, no se corresponden con los resultados obtenidos experimentalmente (crecimiento de cristales con sólo 1% de sobresaturación).

Esta dificultad ha sido superada por la teoría de Frank (1949) (22) de dislocación en espiral. La experiencia muestra que los retículos cristalinos de los cristales reales, distan mucho de ser perfectos y las imperfecciones o dislocaciones resultan a menudo en desplazamientos de los planos superficiales e internos del cristal. Una dislocación común es la mostrada en el trabajo de Fullman (23) equivalente a la disposición que se obtendría si efectuáramos un corte en el cristal y empujáramos una parte hacia arriba y otra hacia abajo, creando una especie de plano inclinado. Esa disposición genera puntos aptos para la captación de nuevas partículas sobre el plano de dislocación, con valores de energía de fijación del orden de los indicados por Kossel para el punto 1 de la Fig. 30.12. Es en estos puntos donde se fijarían las nuevas partículas al llegar a la cara del cristal, de manera de ir completando nuevos niveles o planos reticulares.

A medida que el proceso continúa, se va recorriendo un camino en espiral que regenera constantemente la dislocación sin que se termine de formar una nueva cara. El crecimiento puede continuar así, sin necesidad de nueva nucleación en cada capa. Técnicas de observación en el microscopio

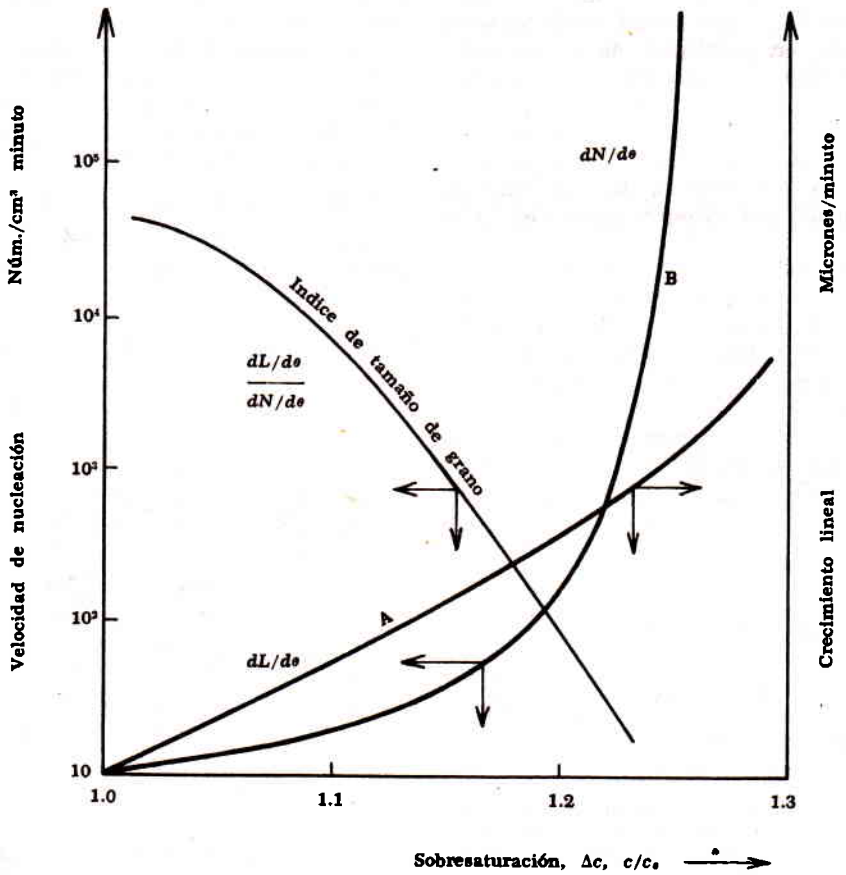


FIG. 30.13. Formación y crecimiento de cristales. Las curvas muestran el comportamiento hipotético del sistema (21). (*Reproducido con autorización de American Institute of Chemical Engineers*).

electrónico (23, 89) y otros métodos han confirmado en apariencia este mecanismo del crecimiento en espiral (53, 61, 62, 69, 70, 91).

c. Formación y Crecimiento Simultáneos de Cristales

En la práctica se dan simultáneamente los procesos de nucleación y crecimiento de cristales. Por ello son de difícil aplicación los esquemas cuantitativos que hemos visto para ambos mecanismos por separado (42, 46, 47, 49, 50).

Es así que sólo es posible describir cualitativamente la operación y el diseño de equipos y la predicción del comportamiento del sistema se basa en ecuaciones empíricas. No obstante, de los conocimientos logrados hasta el presente, es posible extraer y fijar normas generales que deben aplicarse a los equipos industriales para obtener determinados resultados.

Las curvas de la Fig. 30.13 describen el comportamiento hipotético del sistema. La curva A de crecimiento del cristal según la ecuación lineal

$$\frac{dL}{d\theta} = \oint \Delta c$$

(reacción de primer orden)

La curva B, de la velocidad de formación de centros de cristalización, muestra bajos valores en la zona metaestable, aumentando rápidamente al penetrar en la zona lábil. Aparece también una tercera curva, relación de las dos velocidades:

$$\frac{dL}{d\theta} \Big/ \frac{dN}{d\theta}$$

denominada "índice del tamaño del grano" que presenta una progresión característica. De estas curvas deducimos que, a bajas sobresaturaciones el crecimiento predomina sobre la formación de nuevos cristales, pero con bajos valores de velocidad para ambos procesos. A altas sobresaturaciones, en especial más allá del punto C, la situación se invierte y la nucleación predomina fuertemente sobre el crecimiento de los cristales.

Podemos establecer entonces las siguientes reglas prácticas (52, 65, 66, 76, 79):

— si el tamaño del grano cristalino no interesa en nuestra operación (índice de tamaño pequeño), ésta podrá ser conducida con altos valores de sobresaturación (formación de gran número de núcleos). El proceso resultará en gran número de granos cristalinos de alta área específica y pequeño tamaño. Esto es lo que sucede generalmente en los cristalizadores más simples y pequeños;

— si el proceso exige cristales grandes, cobra importancia el control de la sobresaturación, de modo de trabajar con los valores mínimos compatibles con la producción que se necesita. Generalmente este requerimiento se traduce en un tiempo de larga permanencia para los cristales, de manera de asegurar su crecimiento hasta los valores necesarios. Por la imposibilidad de cálculos cuantitativos, el diseño de equipos que aseguren una producción elevada de cristales de gran tamaño obliga a recurrir a modelos experimentales que suministren las soluciones aproximadas a nuestro problema.

Las curvas anteriores van a ser influidas por cambios en las variables operativas como velocidad de agitación, temperatura, concentración, viscosidad; por el tamaño y número de cristales presentes en el sistema, y muy importante, por la presencia de impurezas.

30.4. PUREZA DEL PRODUCTO

El cristal que se forma durante el proceso de cristalización es prácticamente puro, pero debido a su propiedad de absorber y ocluir cantidades importantes de las aguas madres, va a aparecer contaminado cuando se lo separe del recipiente. La experiencia muestra que un kilogramo de cristales puros puede llevar consigo de uno a diez kilogramos de licor madre impuro, dependiendo ello de su tamaño, forma y presencia o no de agregados cristalinos (11, 13, 17, 18, 20, 41).

Esas cantidades apreciables de líquidos pueden hallarse como resultado de mecanismos diversos:

— *Como capas adsorbidas*: todo cristal, aun luego de someterlo a cuidadosas técnicas de lavado, quizás lleva adherido, una fina capa, monomolecular, de líquido sujeto por fuerzas de adsor-

ción. Esa cantidad retenida será relativamente más importante en los cristales pequeños que para los grandes. Salvo que el cristal se haya formado con una estructura porosa, la presencia de esa capa de líquido no causa una contaminación grave, a menos que se deseen alcanzar purezas que excedan el 99,98%.

— *Contenido en bolsones dentro del cristal*: al formarse el cristal, pueden ocurrir anormalidades en el crecimiento que lleven a la creación de espacios interiores que contengan licor madre. Este fenómeno es en particular notable con aquellos cristales que presentan tendencia a formar aglomerados. En tales casos, sólo rompiendo dichos aglomerados, ya sea mecánicamente o por fusión, va a ser posible separar el líquido entrampado. El agregado de determinadas impurezas a la solución a partir de la cual se va a cristalizar el producto, puede modificar de modo favorable el hábito de éste y evitar la formación de aglomerados. La experiencia es necesaria para encontrar qué productos y en qué proporción conviene usar con tal fin.

— *Retenido en el cristal por capilaridad*: las caras de los cristales en contacto unas con otras, dejan entre sí, pequeños canales que pueden actuar como finos capilares, reteniendo firmemente al líquido madre. Las técnicas de lavado, centrifugado y secado a presión o al vacío se muestran ineficaces para separar por completo al líquido retenido en tales capilares (33, 34, 35).

Como ilustración de la impureza que puede comunicar al producto de un cristalizador el líquido retenido, se pueden tomar los siguientes valores como promedios aceptables:

	Pureza
Masa cristalina separada por simple decantación	50%
Masa cristalina filtrada al vacío	70%
Masa cristalina separada por centrifugación	85%
Masa cristalina separada por filtración, seguida de soplado de aire caliente de modo de fundir parte de los cristales	95%

En todos los casos se puede incrementar la pureza obtenida por técnicas adecuadas de lavado buscando de disolver la cantidad mínima de cristales.

En trabajos de Pfann (94, 95, 96) desarrollados en los laboratorios de la Bell Telephone, se ha introducido una técnica promisoria de purificación de productos por cristalización. Desarrollada en principio para purificar el Germanio necesario para los transistores, se ha extendido a otros metales y sustancias orgánicas e inorgánicas. Es la denominada fundición por zonas y permite alcanzar purezas del orden de 99.999% (97, 98). Consiste en someter el material a purificar, que en forma de barra está contenido dentro de un cilindro refractario, a un proceso de fusión en movimiento, de tal manera que la zona de fusión se desplaza lentamente a lo largo de la barra y la recorre en toda su longitud. Cuando la zona fundida deja una sección, provoca la cristalización del material en un estado de mayor pureza, y arrastra con el líquido las impurezas. Al sucederse el pasaje de zonas fundidas, el material es recristalizado cada vez a partir de soluciones más ricas y va incrementando así su pureza. Las impurezas se acumulan en un extremo de la barra y son fácilmente separadas. Se han desarrollado técnicas basadas en el mismo esquema, pero utilizando zonas viajeras de congelación en vez de fusión (99).

Otro dispositivo, apto para trabajo continuo, ha sido propuesto por Arnold (92, 93) y desarrollado con apoyo de la Phillips (100, 101, 102).

Se trata de la purificación continua en columnas a contracorriente, que consiste en esencia en desplazar la masa cristalina en contracorriente de la fase líquida, dentro de una columna, provocando la fusión y formación de los cristales allí mismo. La alimentación líquida es introducida en el centro de la columna, y ésta posee en un extremo, medios de congelar y en el otro, medios de fundir los cristales. Un tornillo o cualquier otro medio mecánico dentro de la columna, va empujando el material cristalino desde el extremo donde se formó hacia el extremo caliente, donde se fundirá. Ese movimiento en un sentido de los cristales, origina un movimiento inverso de la fase líquida y crea así el contacto en contracorriente de ambas fases. A medida que los cristales se mueven de la zona fría a la caliente, el líquido entrampado dentro de

cada cristal, tiende a disolver las paredes, quedando liberado y abandonando el sólido. La capa líquida adherida a cada cristal, tiende a desaparecer por el contacto entre fases cada vez más ricas. La columna es equivalente a una serie de etapas de contacto con una alta eficiencia, cercana al 100%, y por ello permite separaciones muy buenas con sólo controlar el tiempo de residencia dentro del equipo (103, 104).

30.5. RENDIMIENTO DE LA OPERACION

El rendimiento de una operación de cristalización resulta de balances materiales a través del conocimiento de las curvas de solubilidad y aprovechando, que en tales diagramas se cumple la regla de la palanca o centro de gravedad.

Si el proceso en estudio es de aquellos en que, por el largo contacto de cristales con los licores madres, se puede admitir equilibrio de fases, el rendimiento se obtendrá a partir de los datos de concentraciones en la solución al principio y al final de la operación. Para aquellos otros casos en que alcanzar una situación de equilibrio exigiría un tiempo muy largo (soluciones muy viscosas) o bien no se dan las condiciones para que establezca (recolección de la masa cristalina en el fondo del recipiente con muy poca superficie de contacto entre líquido y sólido), los rendimientos calculados con la técnica anterior van a ser altos con respecto a los reales.

Otra complicación se presenta cuando los cristales contienen agua de cristalización o cuando hay una excesiva evaporación de líquido. En tales casos, los balances materiales conviene que sean hechos con referencia al agua en exceso para hidratar toda la sal, o al agua remanente, luego de descontar la evaporada.

Algunos ejemplos permitirán aclarar lo anterior.

Ejemplo 1

Una solución al 30% de carbonato de sodio es enfriada lentamente hasta 15°C, separándose cristales de carbonato de sodio decahidrato. La solubilidad del CO_3Na_2 a 15°C según resulta de tablas es de 17.5 g de sal anhidra por cada 100 g de agua. En el proceso de cristalización se evapora un 4% del peso original de la solución. Si la alimentación es de 10 000 kg de solución, ¿cuál será la masa de decahidrato obtenida?

Solución: la fórmula a usar resulta de un balance material aplicado al equipo, con referencia a la sal anhidra, según la siguiente deducción:

Sean:

W = peso de cristales al finalizar el proceso (kg de decahidrato)

R = relación de pesos moleculares de hidrato o anhidro $\left(\frac{PM \text{ hidrato}}{PM \text{ anhidro}}\right)$

C = solubilidad del producto en solución final (kg soluto anhidro/100 kg agua)

W_o = peso soluto en alimentación (kg anhidro)

S_o = peso solvente inicial (kg agua)

ΔS = peso de solvente perdido por evaporación (kg de agua)

Balance material para el soluto anhidro: peso soluto anhidro que ingresa = peso cristales anhidros + peso soluto en solución final

$$W_o = \frac{W}{R} + \frac{C}{100}\left[S_o - \Delta S - (W - \frac{W}{R}) \right]$$

(restando a la masa inicial de solvente la pérdida por evaporación y el agua incorporada a los cristales como agua de cristalización)

$$100\, W_o = 100\,\frac{W}{R} + C(S_o - \Delta S) - CW + C\,\frac{W}{R}$$

$$100\, W_o - C(S_o - \Delta S) = W\left(\frac{100}{R} - C + \frac{C}{R}\right)$$

$$W = R\,\frac{100\, W_o - C(S_o - \Delta S)}{100 - C(R-1)} \qquad [8]$$

En nuestro caso,

$R = 286.2/106 = 2.70$

$C = 17.5$ kg/kg

$\Delta S = 0.04 \times 10\,000 = 400$ kg

$W_o = 0.30 \times 10\,000 = 3\,000$ kg
$S_o = 10\,000 - 3\,000 = 7\,000$ kg

Luego:

$$W = 2.70\,\frac{100 \times 3\,000 - 17.5(7\,000 - 400)}{100 - 17.5\,(2.70 - 1)}$$
$$= 7\,091.1 \text{ kg}$$

El rendimiento de la operación será:

$$\frac{7\,091.1}{2.70 \times 3\,000} = 0.875 = 87.5\%$$

Ejemplo 2

Se ha concentrado por evaporación a 60°C una disolución de NO_3K hasta que alcanza saturación. Se desea calcular el enfriamiento necesario para precipitar el 30% de la sal.

Datos de solubilidad del NO_3K en gramos por 100 g de agua

0°C	10°C	20°C	30°C	40°C
13.3	20.9	31.6	45.8	63.9

50°C	60°C	70°C
85.5	110.0	138.0

Construimos el diagrama de concentraciones versus temperaturas y allí interpolamos

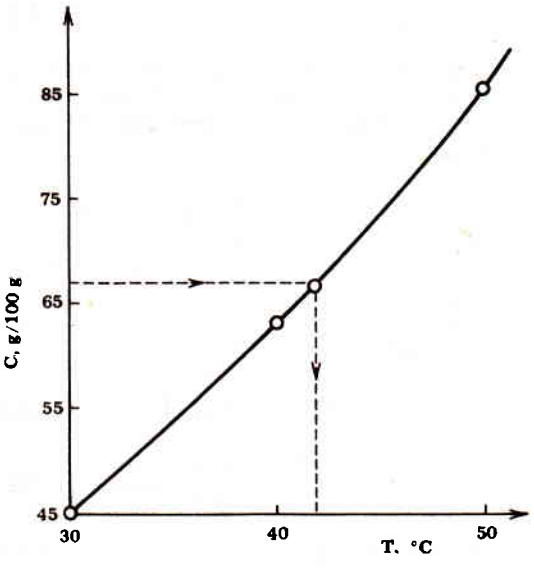


FIG. 30.14. Gráfico de concentraciones de solución saturada de KNO_3 *vs.* temperatura (rendimiento de operaciones).

para la concentración residual que debe presentar la solución luego de eliminar el 30% de la sal original (Fig. 30.14).

Esa concentración será:

110 − 77 = 33 g/100 g de agua

Del gráfico resulta que la temperatura final será de 22°C por lo que el enfriamiento ha de ser de 60 − 22 = 38°C.

Ejemplo 3

Una mezcla líquida de *m*-cresol y *p*-cresol a 35°C es enfriada para separar los isómeros. Suponiendo que se alcance situación de equilibrio entre los cristales y el líquido residual y que la etapa posterior de filtrado separe ambas fases por completo, encontrar las composiciones y caudales de ambas corrientes cuando alimentamos 50 moles/h con un contenido de 10% moles de *m*-cresol y enfriamos hasta 5°C a 1.0 atm de presión.

Los datos de equilibrio se dan bajo forma de diagrama temperatura-concentraciones (Fig. 30.15).

En dicho diagrama, las curvas marcadas "composiciones de la solución", dan las temperaturas a las que coexisten una fase sólida y soluciones de las composiciones indicadas como fracciones molares de *m*-cresol. Los puntos marcados E_1 y E_2 son los correspondientes a los eutécticos y delimitan valores mínimos de enfriamiento. Por encima de esos valores siempre existirá una fase líquida; por debajo, el sistema se habrá solidificado por completo. Entre 0 y 0.40 de *m*-cresol, el sólido que se separa por enfriamiento será *p*-cresol. Entre 0.90 y 1.00 de *m*-cresol, el sólido que cristaliza es *m*-cresol. Entre esos valores de los eutécticos, 0.40 y 0.90, el sólido que cristaliza es un compuesto intermolecular formado por dos moléculas de *m*-cresol por cada molécula de *p*-cresol. Las distintas regiones que quedan delimitadas en el diagrama de fases, tienen indicaciones de las fases presentes y la composición que le corresponda a cada punto será el valor de *m*-cresol como si se hubiera mezclado a ambas fases.

En nuestro problema, el sistema alimentado al equipo estaría identificado por el punto F (35°C, 10%•) y el enfriamiento hasta 5°C nos llevaría al punto E, que representa un sistema inestable que se

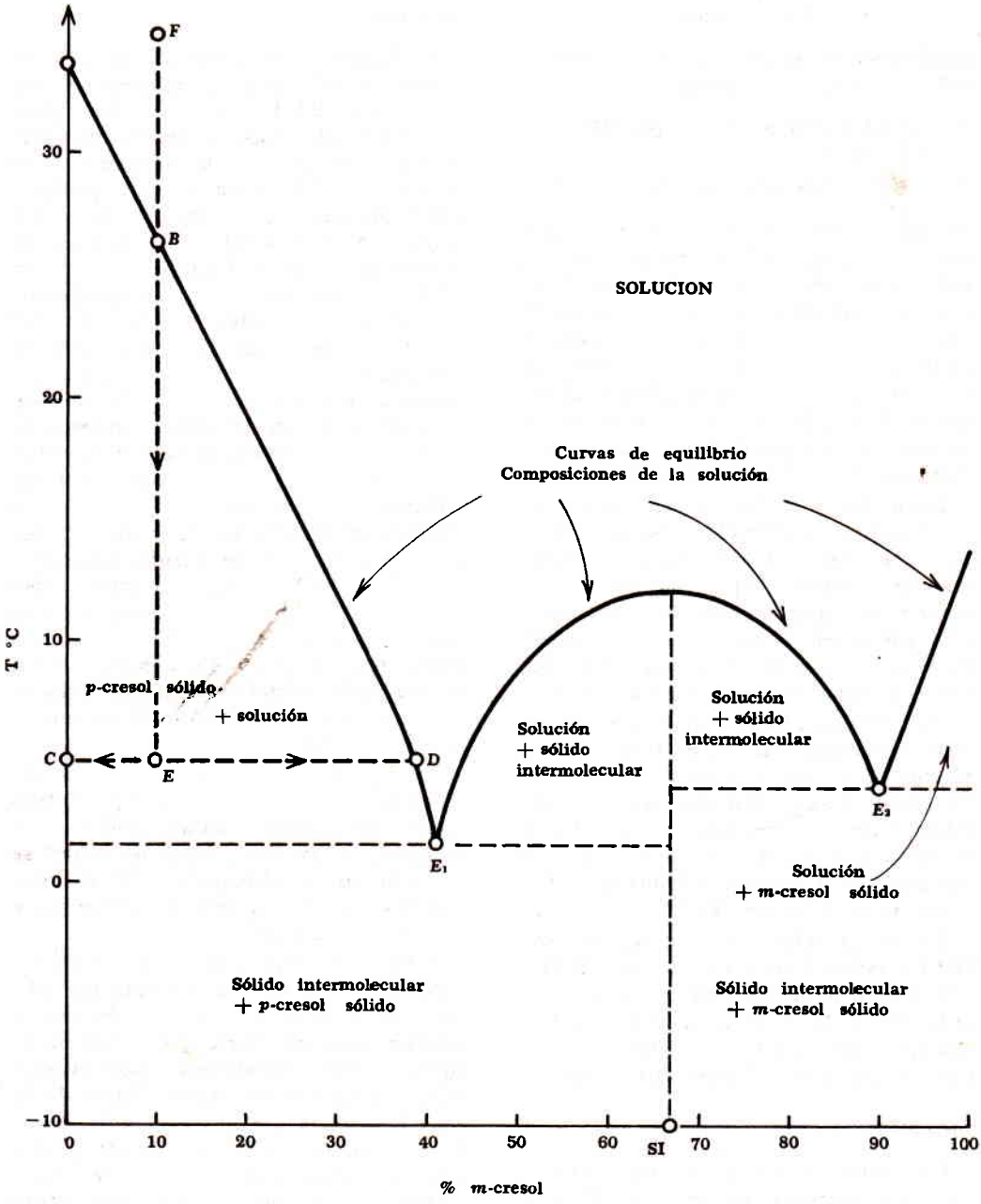


FIG. 30.15. Diagrama de fase *m*-cresol – *p* cresol. 1 atm. (Rendimiento de operaciones).

desdoblaría en dos fases, una representada por el punto D, correspondiente a una solución de composición 0.38 en *m*-cresol y un sólido *p*-cresol puro, representado por el punto C. Por aplicación de la regla de la palanca:

$$\frac{C}{S} = \frac{\text{masa } p\text{-cresol}}{\text{masa solución}} = \frac{ED}{CE} = \frac{4.2}{1.5} = 2.8$$

(Los valores 4.2 y 1.5 de los segmentos los leemos en la Fig. 30.15).

Además, deberá ser

$$C + S = 50 \text{ moles/h}$$

Resolviendo el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas resultan

$S = 13.13$ moles/h de composición 0.38 en *m*-cresol

$C = 36.87$ moles/h de *p*-cresol puro.

Si acaso continuáramos con el enfriamiento, se seguiría desprendiendo *p*-cresol puro como cristales y quedaría una solución cada vez más pobre en ese compuesto (más rica en *m*-cresol), hasta alcanzar el punto E_1, del eutéctico. Un enfriamiento más allá del valor correspondiente al eutéctico daría por resultado la cristalización de toda la masa del sistema como *p*-cresol mezclado con compuesto molecular (0.67).

Partiendo de alimentaciones con riqueza en *m*-cresol comprendidas entre 0.90 y 1.00, por enfriamiento obtendríamos *m*-cresol como cristales puros, no bien alcanzáramos la curva de equilibrio y soluciones más pobres en *m*-cresol que la original. Como meta final de un enfriamiento continuo, tendríamos ahora el eutéctico E_2.

Para alimentaciones con riqueza en *m*-cresol comprendidas entre 0.40 y 0.90, cuando al enfriar alcanzáramos la curva de equilibrio se separarían cristales del sólido molecular de composición 0.67, y quedaría una solución que de acuerdo a la ubicación de la alimentación inicial podría terminar en E_1 o bien en E_2.

Las alimentaciones con composición inicial correspondiente a un eutéctico, 0.40 o 0.90 o bien al sólido intermolecular, 0.67, al cristalizar lo harán como si fueran sustancias puras, dando un sólido de igual composición que el líquido originario.

Ejemplo 4

Una solución acuosa contiene Na_2CO_3 con una fracción en peso de 0.20 y Na_2SO_4 con una fracción en peso de 0.05 a 25°C. Si se enfrían 1 000 kg de esta disolución hasta 17.5°C ¿qué cristales se separan y en qué cantidad?

Si se continuara con el enfriamiento hasta 10°C ¿cuál sería la composición de los cristales y qué cantidad se formaría de ellos? Se dispone del correspondiente diagrama de equilibrio.

Solución

El diagrama triangular que corresponde a este sistema, Fig. 30.16, presenta curvas de solubilidad isotérmicas (trazo grueso). Sobre cada lado se representa, como está indicado, porcentajes en peso de cada componente. El vértice G corresponde a 100% de agua. Los puntos D y C, corresponden respectivamente al decahidrato del carbonato de sodio ($Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$ con 37.1% de sal anhidra) y al decahidrato del sulfato de sodio, ($Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ con 44.1% de sal anhidra). La curva AB representa condiciones de saturación con ambos solutos. A la izquierda de esa curva, cada punto de las isotermas, corresponde a un sistema saturado en carbonato sódico y no saturado en sulfato sódico. Por enfriamiento de tales soluciones se obtendrán cristales de decahidrato del carbonato puros y una solución remanente, cuya composición corresponderá a un punto sobre la línea que une el sistema original con el punto D. Si el enfriamiento continuara hasta cortar la curva AB, a partir de allí se separarán cristales de ambos hidratos y la solución remanente se desplazará a lo largo de AB.

Por el contrario, las isotermas, a la derecha de AB son soluciones que por enfriamiento cristalizarán sulfato sódico decahidratado y las disoluciones residuales se hallarán en la prolongación de la línea que pasa por C y el punto representativo del sistema original.

Todo punto dentro de la zona DBH corresponde a un sistema formado por cristales de carbonato sódico decahidrato y solución saturada en dicha sal, pero no en sulfato sódico. Igualmente, todo sistema representado por un punto dentro de la zona delimitada por BCI contendrá cristales de sulfato sódico decahidrato y una solución saturada en sulfato, pero no en carbonato. Los puntos encerrados dentro de la zona EDBCF corresponde a sistemas saturados en ambos decahidratos, con cristales de ambos y una disolución representada por el punto B.

Retirar de un sistema agua por evaporación, conducirá a un sistema final representado por un punto sobre la línea que pasa por el punto original y el vértice G, del agua pura.

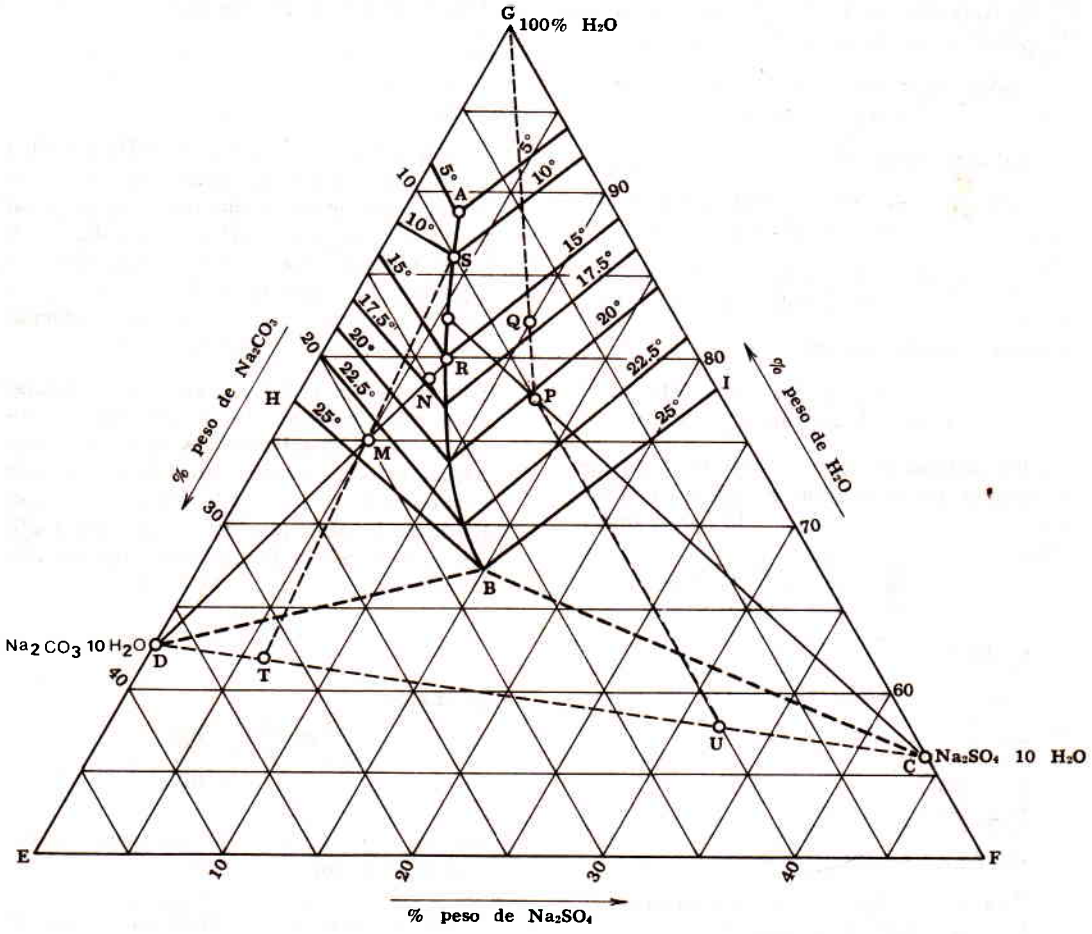


FIG. 30.16. Diagrama triangular del sistema Na_2SO_4. $10H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ y H_2O (ejemplo 4).

En nuestro caso, el sistema original está ubicado en el punto M, de acuerdo a las fracciones dadas. Al enfriar hasta 17.5°C se separarán cristales de $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$, punto D, y quedará una solución correspondiente al punto N, con los siguientes valores de concentraciones:

$$x_{Na_2SO_4} = 0.06$$
$$x_{Na_2CO_3} = 0.15$$
$$x_{H_2O} = 0.79$$

Los pesos de ambas fases pueden obtenerse a partir de un balance material o bien por aplicación de la regla de la palanca:

Balances de materia:

$$1\,000 \times 0.2 = D \times 3?.1 + N \times 0.15$$
$$D + N = 1\,000$$

resolviendo el sistema de dos ecuaciones

$$D = 227 \text{ kg}$$
$$N = 773 \text{ kg}$$

Regla de palanca:

$$\frac{N}{D} = \frac{\overline{DM}}{\overline{MN}} = \frac{61}{18} = 3.4$$

siendo 61 y 18 las lecturas de los segmentos $\overline{DM}$ y $\overline{MN}$ que hacemos en el diagrama

$$D + N = 1\,000$$

llegando al mismo resultado que antes.

Si continuáramos enfriando llegaríamos al punto R y luego continuaríamos por la línea AB hasta alcanzar el punto S sobre

la isoterma de 10°C, que nos da la composición de la solución final:

$$x_{Na_2CO_3} = 0.10 \qquad x_{Na_2SO_4} = 0.04$$
$$x_{H_2O} = 0.86$$

Balance material:

$$Na_2CO_3 = 1\,000 \times 0.20 = D \times 0.371 + 0.1\ (1\,000 - D - C)$$

$$Na_2SO_4\ \ 1\,000 \times 0.05 = C \times 0.441 + 0.04\ (1\,000 - D - C)$$

que resuelto nos da

$$D = 392 \text{ kg}, Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$$
$$C = 64 \text{ kg}, Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$$

Por aplicación de la regla de la palanca: leemos en el diagrama $\overline{MT} = 51$ mm
$\overline{MS} = 42$ mm

$$\frac{S}{T} = \frac{\overline{MT}}{\overline{MS}} = \frac{51}{42} = 1.2$$

y siendo

$$S + T = 1\,000$$

nos da

$S = 545$ kg
$T = 455$ kg

siendo

T la mezcla de los dos decahidratos
S la solución remanente

se cumplirá

$$\frac{D}{C} = \frac{\overline{TC}}{\overline{TD}} = \frac{141}{23} = 6.13$$

y siendo

$$D + C = 455$$

nos da resuelto:

$$C = 63.8 \text{ kg}$$
$$D = 391.2 \text{ kg}$$

lo que prácticamente coincide con el resultado anterior.

Se ve que una vez determinado el punto S (10°C sobre la curva AB) se une dicho punto con el representativo del sistema original, M, y se prolonga dicha línea hasta cortar la que une C y D, correspondientes a los decahidratos que están cristalizando juntos. Queda así determinado T y podemos hacer las lecturas de $\overline{TC}$ y $\overline{TD}$.

Ejemplo 5

Una solución con 10% de sulfato sódico y 8% de carbonato sódico en peso, es privada por evaporación de agua a razón de 20 kg por cada 100 kg de solución y luego enfriada hasta 10°C. ¿Cuántos kilogramos de cristales se formarán y cuál será su composición, si la alimentación es de 5 000 kg de solución?

Solución. En nuestro diagrama triangular el punto correspondiente al sistema alimentado al cristalizador es el Q. Por evaporación obtendremos una solución más concentrada representada por un punto situado en la prolongación del segmento QG, digamos el punto P que debe cumplir con la relación:

$$\frac{G}{P} = \frac{\overline{PQ}}{\overline{QG}}$$

de donde

$$\overline{PQ} = \overline{QG}\frac{G}{P} = 61.5\frac{20}{80} = 15.4$$

ya que G representa al agua evaporada P a la solución concentrada.

QG es leído en el diagrama y de las operaciones resulta el valor de PQ que nos permite ubicar P en el triángulo. Por enfriamiento de P se cristalizará sulfato de sodio decahidrato y luego que alcancemos con la solución remanente la curva AB, nos moveremos a lo largo de ella hasta alcanzar la isoterma de 10°C, punto final del enfriamiento. Coincide con el punto S, que representa así la solución final y la masa de cristales representada por el punto U, en donde la prolongación de SP corte a la recta DC de los hidratos. El valor del segmento QG lo obtenemos por lectura directa en el diagrama triangular. Una vez efectuadas las operaciones y obtenido $PQ = 15.4$ mm podemos ubicar el punto P. Esta solución se somete a enfriamiento, con lo que separará sulfato de sodio hidratado hasta que la solución remanente que se va desplazando a lo largo de la prolongación del segmento PC alcance la curva AB. A partir de ese mo-

mento, el enfriamiento provoca la cristalización de ambos hidratos y nos moveremos a lo largo de *AB* hasta alcanzar la isoterma de 10°C, punto final del enfriamiento, lo que corresponde al punto *S*. Ese punto es la ubicación de la solución final, en tanto la masa cristalina separada corresponde al punto *U*, mezcla de ambos hidratos en la proporción que den los valores de los segmentos *DU* y *UC* según la regla de la palanca:

$$\frac{\overline{SP}}{\overline{PU}} = \frac{U}{S} = \frac{34}{79}$$

de donde

$$\frac{\overline{SP} + \overline{PU}}{\overline{PU}} = \frac{U + S}{S} = \frac{80}{S} = \frac{113}{79}$$

$S = 55.9$ kg

$U = 24.1$ kg

$$\frac{\overline{DU}}{\overline{UG}} = \frac{C}{D} = \frac{120}{44}$$

de donde

$$\frac{\overline{DU} + \overline{UC}}{\overline{UC}} = \frac{C + D}{D} = \frac{24.1}{D} = \frac{164}{44}$$

$D = 6.55$ kg $\quad C = 17.55$ kg

$Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O \quad Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$

Estos cálculos han sido hechos para 100 kg de solución original; tratándose de 5 000 kg de alimentación, los valores finales serán

$Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O = 327.5$ kg

$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O = 877.5$ kg

Masa total de cristales $= 1\,205$ kg

30.6. ENERGIA NECESARIA

La cristalización es generalmente un proceso exotérmico y por ello cuando se la realiza por enfriamiento se debe proceder a retirar el calor sensible y el desprendido durante la formación de los cristales. En tales casos, se recurre al uso de aire, agua o salmueras como medios refrigerantes.

Cuando se utiliza evaporación de solvente para concentrar la solución como técnica de cristalización, si se trabaja al vacío, el mismo calor sensible puede proveer al proceso de evaporación y si se opera a presiones normales, se deberá calentar el sistema externamente.

El cálculo del calor a aportar se realiza utilizando los diagramas entálpicos cuando se dispone de los mismos. En tales casos, basta hallar la diferencia de entalpías correspondiente al estado inicial de la solución y el final, de mezcla de cristales y solución remanente, ya que

$$\Delta H = Q \text{ por ser } W = 0$$

Si hubiera evaporación, se buscará en tablas el valor de entalpía que corresponda al vapor y se lo sumará a las entalpías de los cristales y solución remanente para obtener el dato de entalpía del sistema final.

Cuando no se dispone de los diagramas entálpicos necesarios, se puede utilizar, con una aceptable aproximación, que el valor del calor de disolución, obtenido de tablas cambiado de signo, corresponde al calor de cristalización (91).

30.7. DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE LOS CRISTALES

La distribución de tamaños en los cristales producto de un equipo de cristalización es una de las dificultades más importantes para el operador y uno de los aspectos menos conocidos. Intimamente relacionado a otros factores como ser pureza, hábito, estabilidad, clasificación, separación posterior de sólido y líquidos, etc., se la obtiene recurriendo a las técnicas habituales de granulometría por tamizado a través de alguna de las series usuales de tamices (Tyler). El diseñador trata de establecer de qué manera influyen sobre la distribución de tamaños, las distintas variables que intervienen en un proceso de cristalización en determinado equipo.

Los datos obtenidos a través de una operación de tamizado, se suelen presentar en la forma común de porcentaje en peso de cristales correspondientes a determinado tamaño. Con tales datos se construyen los conocidos diagramas diferenciales o acumulativos que muestran las Figs. 30.17 y 30.18.

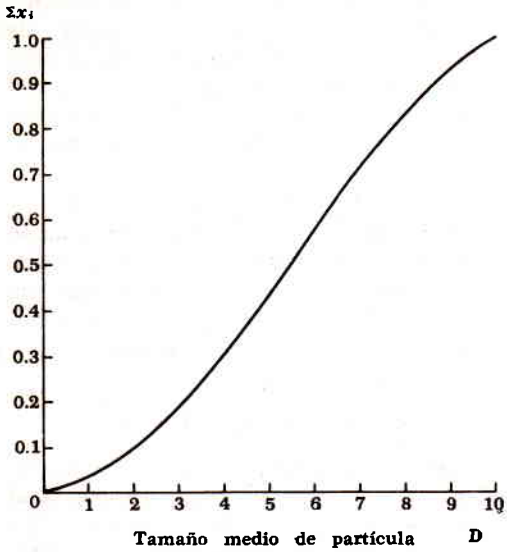


Fig. 30.17. Tamaño de los cristales. Diagrama de distribución acumulada. Σx_i = total acumulado de retenidos hasta cada tamiz (g/g); D = tamaño medio de partícula.

Otro tipo de diagrama muy ilustrativo, es el que muestra la relación entre el número de partículas (población) y el tamaño (Figs. 30.19 y 30.20).

Para un cristalizador continuo operando en determinadas condiciones, las que no siempre se consiguen en la práctica, Branson y otros (9, 72, 87) han desarrollado una serie de expresiones que, partiendo de la

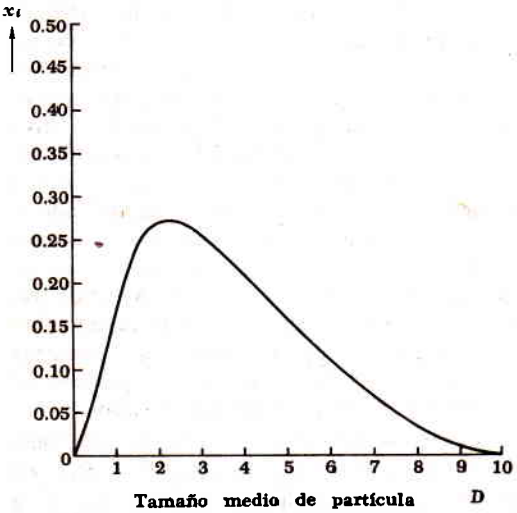


Fig. 30.18. Tamaño de los cristales. Diagrama de distribución diferencial. x_i = fracción en peso retenido en cada tamiz. D = tamaño medio de partícula.

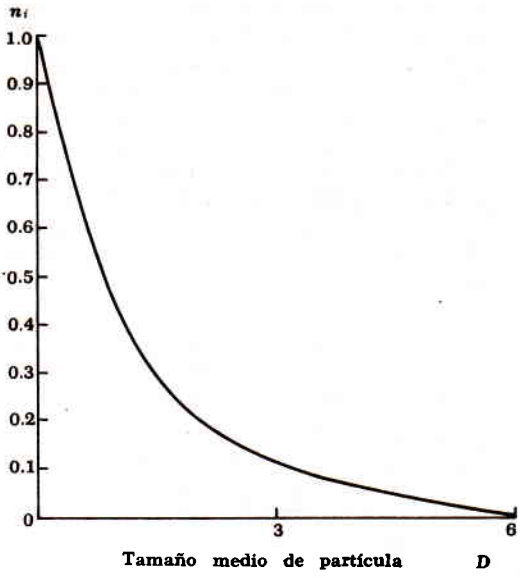


Fig. 30.19. Tamaño de los cristales. Distribución de población diferencial; n_i = número de partículas de lo retenido en cada tamiz; D = tamaño medio de partícula.

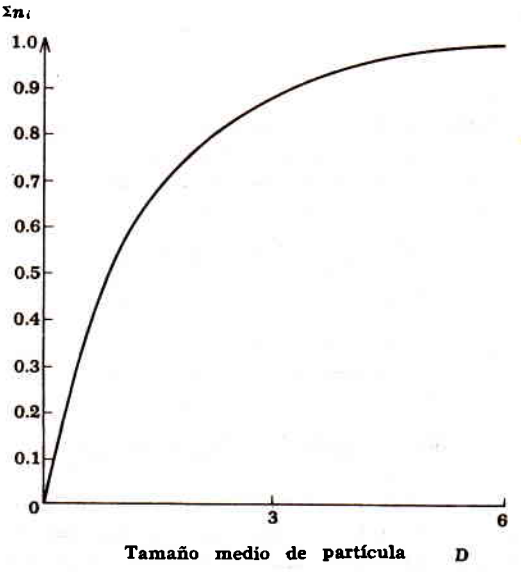


Fig. 30.20. Tamaño de los cristales. Distribución de población acumulada n_i = total acumulado de partículas retenidas en cada tamiz: D = tamaño medio de partícula.

distribución de población por tamaño, permiten conocer no sólo la distribución acumulada y diferencial, sino varias otras propiedades pertinentes, como son: Tamaño medio referido al peso, tamaño medio referido a la población, tamaño dominante, área específica, concentración de sólidos en la suspensión, etc. Se suponen las siguientes características en el cristalizador:

— Estado estacionario.
— Suspensión en todo momento perfectamente mezclada sin ningún tipo de segregación.
— La suspensión que se retira es idéntica a la que queda en el cristalizador
— No hay rupturas de cristales.
— Alimentación líquida.
— Es de aplicación la ley ΔL de crecimiento de cristales.

Con los supuestos anteriores, resulta que la velocidad de nucleación, función sólo de la sobresaturación, es constante en todos los puntos del equipo. Asimismo, es constante e independiente del tamaño del cristal y su ubicación, el crecimiento de los cristales.

La distribución de tamaños es la misma en todos los puntos de la suspensión e idéntica a la que corresponde a la suspensión que se retira continuamente del cristalizador.

De lo anterior se deduce que

$$\overline{N} = \overline{N}_o \cdot \exp(-L/g \cdot \theta_r) \qquad [9]$$

siendo:

$\overline{N}$ = densidad de población (número de partículas por unidad de volumen de suspensión por unidad de intervalo de tamaño) $\frac{\text{número}}{\text{pie}^3 \cdot \text{micrón}}$

$\overline{N}_o$ = densidad de núcleos (número/pie³ micrón); (número/m³ micrón),

L = tamaño del cristal (micrones),

g = velocidad de crecimiento lineal del cristal (micrones/minuto); (micrones/h),

θ_r = tiempo de retención (h) = V/Q,

V = volumen de la suspensión (pie³); (m³),

Q = velocidad de la alimentación (pie³/h); (m³/h).

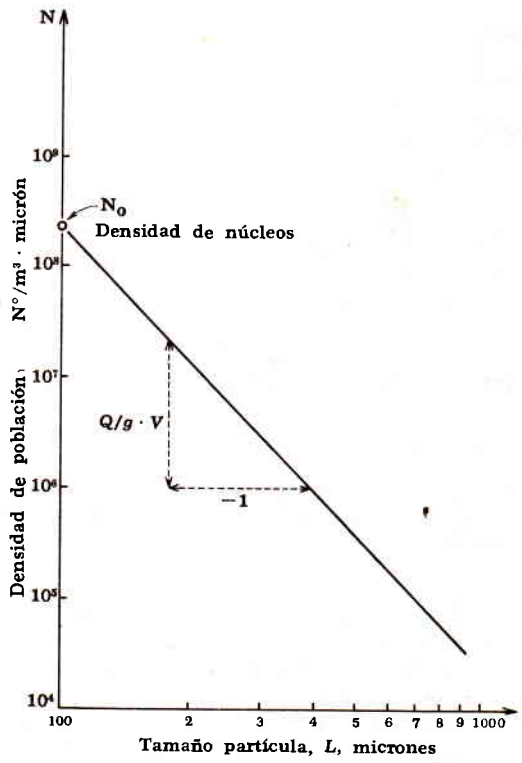


FIG. 30.21. Representación logarítmica de densidad de núcleos (N_o) que permite calcular velocidades de nucleación (105).

En representación logarítmica, Fig. 30.21, podemos leer valores de N_o que permitan calcular velocidades de nucleación. También podemos obtener, a través de los

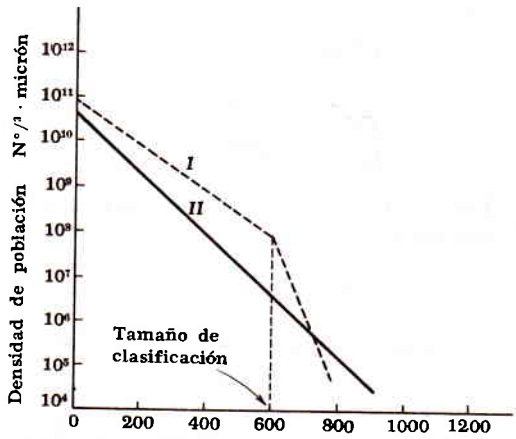


FIG. 30.22. I. Cristalizador con clasificación de producto; II. Cristalizador sin clasificación de producto. En abscisas, el tamaño de partícula, L, se expresa en micrones (105).

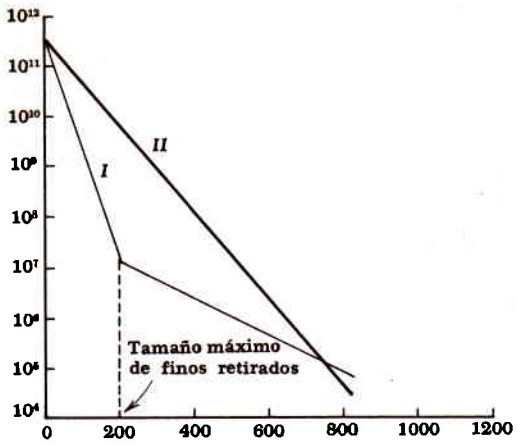


FIG. 30.23. I. Cristalizador con retiro de finos. II. Cristalizador sin retiro de finos.. En abscisas, el tamaño de partícula. L, se expresa en micrones (105).

valores de la pendiente, si conocemos el tiempo de retención $= \theta_r = V/Q$, valores para la velocidad de crecimiento lineal de los cristales, g.

Las ecuaciones correspondientes a las curvas de representación acumulativa y diferencial, Figs. 30.22 y 30.23, pueden obtenerse a partir de la anterior introduciendo el cubo de la dimensión del cristal, factores de forma para el volumen y la densidad de la partícula. Asimismo, se deducen las siguientes relaciones de gran utilidad práctica:

Tamaño medio de partícula respecto al peso

$$L_m \equiv \frac{\int_0^\infty N \cdot L^4 \cdot dL}{\int_0^\infty N \cdot L^3 \cdot dL} = \frac{4 \cdot g \cdot V}{Q} \qquad [10]$$

Tamaño medio de partícula respecto a la población

$$L_p \equiv \frac{\int_0^\infty N \cdot L \cdot dL}{\int_0^\infty N \cdot dL} = \frac{g \cdot V}{Q} \qquad [11]$$

Tamaño dominante (máximo en curva de Fig. 30.18)

$$L_D \equiv \frac{3 \cdot g \cdot V}{Q} \qquad [12]$$

Area superficie específica

$$A_e = b \int_0^\infty N \cdot L^2 \cdot dL = 2 \cdot b \cdot N_o (gV/Q)^3 \qquad [13]$$

Concentración de sólidos en suspensión

$$c_t = a \cdot \rho \int_0^\infty N \cdot L^3 \cdot dL$$

$$= 6 \cdot \rho \cdot a \cdot N_o \, (gV/Q)^4 \qquad [14]$$

Las ecuaciones anteriores no son de aplicación, si el cristalizador opera con clasificación de tamaños en el producto, o separando los finos en exceso de determinados niveles. Para tales equipos, las curvas de distribución de población se modifican según muestran las Figs. 30.24 y 30.25. En el primer caso, retirando producto de cierto tamaño y reciclando los finos, se llega a una disminución en el tamaño medio de los cristales contenidos en el equipo como se muestra en el diagrama de la Fig. 30.25.

La separación de finos, por el contrario, lleva a elevar los valores medios de tamaño de las partículas sólidas.

Para operaciones conducidas en forma discontinua, con siembra de cristales de tamaño no uniforme, la expresión más utilizada para calcular y predecir la distribución de tamaños en el producto final

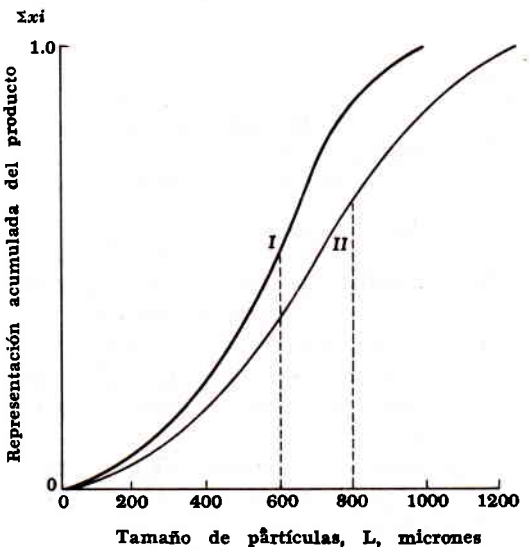


FIG. 30.24. I, con retiro de finos. II, sin retiro de finos.

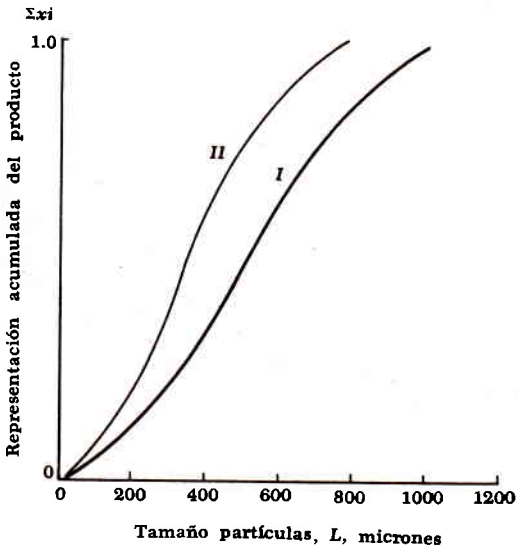


FIG. 30.25. I, con retiro de finos. II, sin retiro de finos.

es la que resulta de aplicar la Ley de Mc Cabe, ΔL. Si los cristales son todos de la misma forma, la relación entre la masa de un cristal y su volumen, es la misma para todos los tamaños.

Si w_p = masa del cristal
w_o = masa del germen cristalino

será

$$\frac{dw_o}{L_o^3} = \frac{dw_p}{(L_o + \Delta L)^3} \qquad [15]$$

Integrando para todos los gérmenes sembrados:

$$W_p = \int_o^{W_o} \left(1 + \frac{\Delta L}{L_o}\right)^3 dw_o \qquad [16]$$

donde:

W_p es la masa de cristales obtenidos por siembra de W_o gramos de gérmenes,

L_o, w_o = son las coordenadas de la curva acumulativa del análisis por tamizado de los cristales utilizados como siembra.

Ejemplo 6

Partiendo de cristales de siembra de distribución de tamaños conocida (Cuadro 30.II) y sabiendo que los mismos crecerán,

CUADRO 30.II. ANALISIS GRANULOMETRICO DE LOS CRISTALES DE SIEMBRA

Malla	Diferencial	Acumulativo
−14 + 20	0.020	0.020
−20 + 28	0.180	0.200
−28 + 35	0.295	0.495
−35 + 48	0.350	0.845
−48 + 65	0.120	0.965
−65	0.035	1.000
	1.000	

en un determinado cristalizador, a razón de $\Delta L = 0.005$ cm calcular los kilogramos de producto obtenidos por kilogramo de producto de siembra. Suponer que no hay nucleación.

Debemos proceder a integrar la expresión [16] para obtener la cantidad de producto final y esa integral conviene efectuarla gráficamente. Para ello representamos en un sistema de ejes ortogonales $\left(1 + \frac{\Delta L}{L_o}\right)^3$ en función de W_o y determinamos el área comprendida entre la curva obtenida y el eje de las x entre los valores extremos 0 y 1.0 (Fig. 30.26, Cuadro 30.III).

De la integración gráfica resulta

$$W_p = 1.45$$

Con lo que el rendimiento del proceso por kilogramo de gérmenes sembrados es de 1.45 kg.

CUADRO 30.III

W_o	L_o	$\left(1 + \frac{L}{L_o}\right)^3$
0.020	0.0833	1.191
0.200	0.0589	1.2773
0.495	0.0417	1.4049
0.845	0.0295	1.5975
0.965	0.0208	1.9066
1.000	0.0147	2.4061

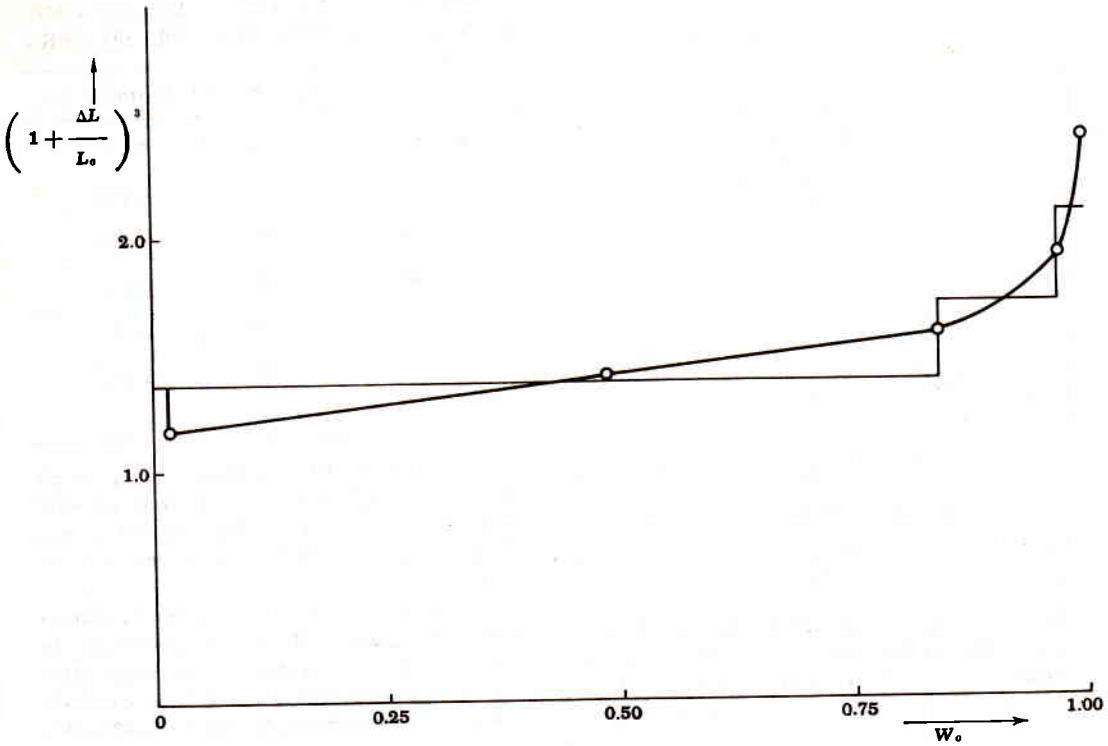


FIG. 30.26. Integración gráfica $W_p = \int_0^{W_o} \left(1+\frac{\Delta L}{L_o}\right)^3 dw_o$

Ejemplo 7

Se desea cristalizar 165 kg de un soluto a partir de una solución, por siembra de 100 kg de cristales de distribución de tamaños conocida, Cuadro 30.IV. Se quiere conocer cuál será la distribución de tamaños que ha de resultar en el producto suponiendo que no haya nucleación y que la forma de los cristales se pueda asimilar a la de pequeñas esferas.

Solución

De acuerdo a los datos, adjudicamos a las partículas cristalinas que integran cada fracción una dimensión media igual a la abertura del tamiz que la retuvo. Debemos encontrar un valor para ΔL a fin de poder resolver el problema y ello se realiza por tanteo a menos que se disponga de datos de laboratorio.

Se elige un valor y se calcula la integral

CUADRO 30.IV

L_o	W_o	ΣW_o	L_o	W_o	ΣW_o
0.1168	0.15	0.15	0.0417	15.80	81.23
0.0991	0.19	0.34	0.0351	8.34	89.57
0.0833	10.25	10.59	0.0295	5.80	95.37
0.0701	13.52	24.11	0.0246	2.95	98.32
0.0589	21.70	45.81	0.0208	1.13	99.45
0.0495	19.62	65.43	0.0175	0.55	100.00

CUADRO 30.V

L_o	$\left(1+\frac{\Delta L}{L_o}\right)^3$	L_o	$\left(1+\frac{\Delta L}{L_o}\right)^3$
0.1168	1.277	0.0417	1.9071
0.0991	1.335	0.0351	2.122
0.0833	1.405	0.0295	2.401
0.0701	1.493	0.0246	2.785
0.0589	1.602	0.0208	3.248
0.0495	1.737	0.0175	3.877

$$W_p = \int_0^{w_o} \left(1+\frac{\Delta L}{L_o}\right)^3 dw_o$$

desechando el valor elegido si el obtenido para W_p no coincide con el deseado de 165 kg por cada 100 kg de siembra. En nuestro caso, tomando como ΔL el valor de 0.01 cm están bastante cerca de lo requerido.

Utilizando entonces $\Delta L = 0.01$ cm calculamos los valores de

$$\left(1+\frac{\Delta L}{L_o}\right)^3$$

(Cuadro 30.V) y construimos la curva que nos permite la obtención de la curva integral buscada (Fig. 30.27).

De la curva integral obtenemos los valores que nos permiten construir el gráfico de W_p en función de W_o (Cuadro 30.VI).

Con los datos de análisis por tamizado de los cristales de siembra construimos la curva de distribución acumulada de tama-

CUADRO 30.VI

W_o	W_p
100	166
90	145
80	122
70	103
60	86
50	70
40	55
30	39.5
20	26
10	12
5	6

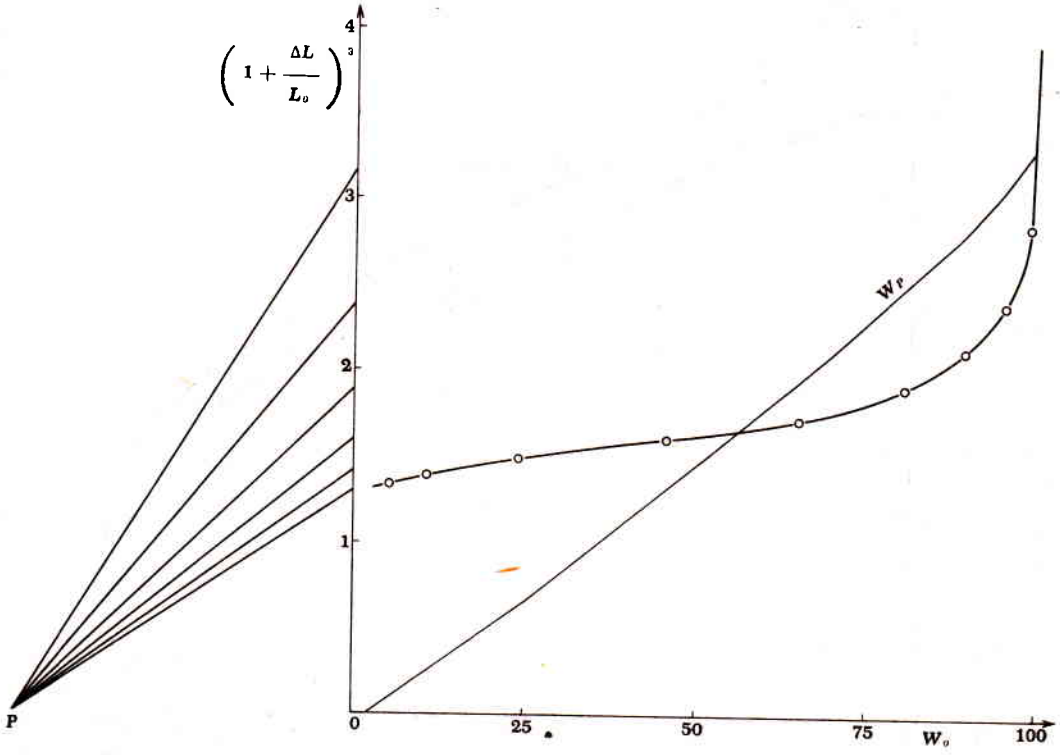


FIG. 30.27.

ño para los mismos (curva I en la Fig. 30.28). Tomamos ahora los valores de aberturas de tamices de la serie Tyler, utilizados para determinar el análisis de los cristales de siembra y asignamos esos valores de diámetros a las partículas de producto. Deduciendo para cada valor el incremento utilizado $\Delta L = 0.01$ cm obtenemos valores para $L_o \cdot L = L_o + 0.01$.

Con estos valores de L_o, en el gráfico de $W_o = \oint (L_o)$, obtenemos los valores correcpondientes de W_o. Estos valores de W_o nos permiten hallar los valores de W_p en el gráfico de la Fig. 30.29. Corregimos estos valores para expresarlos como porcentaje y obtenemos así la distribución de tamaños acumulada para el producto de la operación. Haciendo las diferencias de términos consecutivos, tenemos los valores de distribución diferencial (Cuadro 30.VII).

Con los valores así hallados construimos la curva de distribución acumulada para los cristales producto de la operación (curva II en el gráfico de la Fig. 30.28).

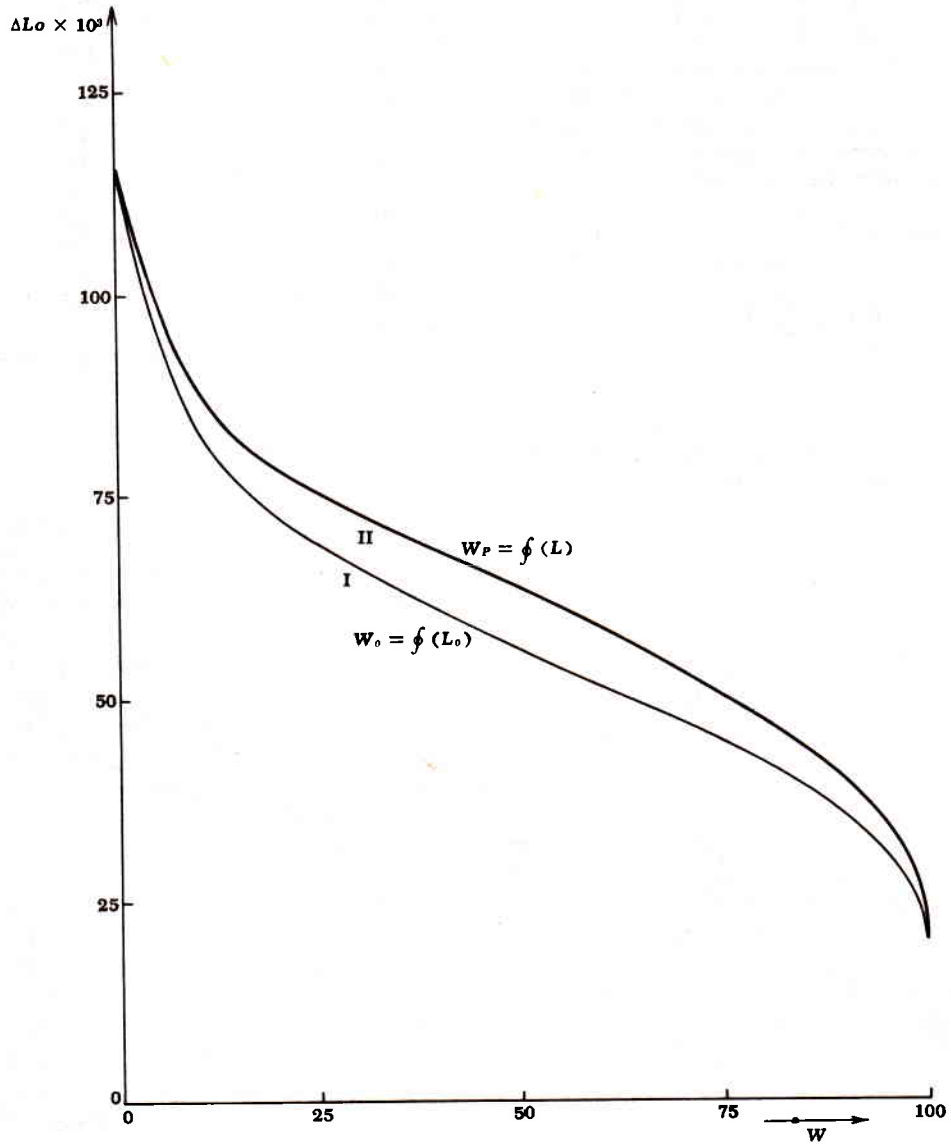


Fig. 30.28. Distribución acumulada de tamaños. I. Cristales de siembra; II. Cristales del producto.

CUADRO 30.VII

L	$L_o = L - 001$	W_o	W_p	Σx_{pi}	x_{pi}
0.1168	0.1068	2.5	3	1.81	1.81
0.0991	0.0891	8	9.5	5.72	4.01
0.0833	0.0733	19.5	24.5	14.76	9.04
0.0701	0.0601	42	61.5	37.05	22.29
0.0589	0.0489	65.5	94.5	56.93	19.88
0.0495	0.0395	82.5	126.5	76.20	19.27
0.0417	0.0317	93	149	89.76	13.56
0.0351	0.0251	97.5	161	96.98	7.22
0.0295	0.0195	98.5	163	98.19	1.21
0.0246	0.0146	99	165	99.39	1.20
0.0208	0.0108	99.5	165.5	99.70	0.31
0.0175	0.0075	100	166	100	0.30

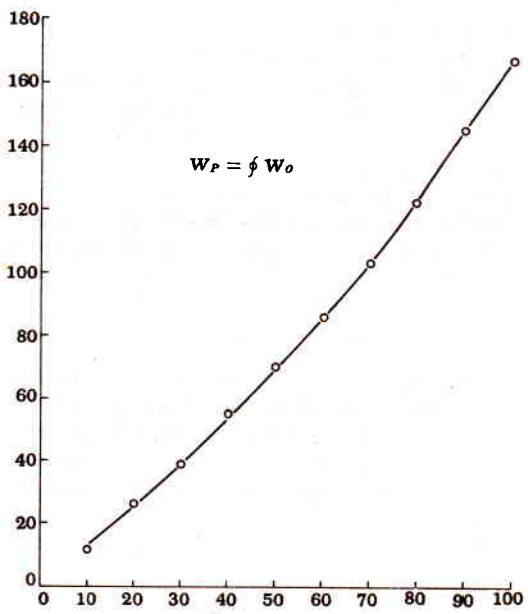


FIG. 30.29. Gráfico peso producto *vs* peso de la siembra.

30.8. EQUIPOS DE CRISTALIZACION

Los equipos actualmente en uso para llevar a cabo esta operación cubren una extensa gama de diseños que van desde los antiquísimos sistemas de cristalización en tanques o piletones abiertos, con enfriamiento por evaporación superficial hasta los más sofisticados con control del enfriamiento, agitación, recirculación de aguas madres o de la suspensión, eliminación de finos, clasificación de tamaños de cristales, régimen continuo, etc.

Analizando los diseños y funcionamiento de tales equipos se ve que, a pesar de una apelación a principios básicos de la teoría de la cristalización, en todos ellos predomina un fundamento empírico.

Limitándonos al caso de cristalización a partir de soluciones y dejando de lado la clasificación en equipos de régimen continuo o discontinuo, o bien de equipos con o sin agitación por ser demasiado generales, vamos a intentar distinguir entre los equipos según la operación seguida para crear la sobresaturación necesaria en la solución. Podemos señalar los siguientes grupos (24, 30, 31, 32, 36, 37):

I. Equipos con enfriamiento con muy poca o nada de evaporación.
II. Equipos con evaporación, sin apreciable enfriamiento.
III. Equipos con combinación de enfriamiento y evaporación simultáneos.

La primera categoría se refiere a sistemas con una curva de solubilidades muy empinada, en los que se puede obtener un rendimiento muy alto de cristales con un salto de temperatura no muy grande entre el licor de alimentación y la solución final.

Por el contrario, en aquellos sistemas en que, por sus solubilidades, podemos esperar un bajo rendimiento de cristales por enfriamiento, se deberá recurrir a la evaporación para evitar una excesiva recirculación de líquidos. Estamos en los casos II y III. En los cristalizadores adiabáticos, alimentamos al equipo un licor concentrado caliente y

el enfriamiento se produce por vaporización súbita (flash). De aplicación a sistemas con curvas de solubilidades de pendientes moderadas estos equipos dan rendimientos cercanos a los del tipo I. El licor caliente se introduce en el seno de una masa apreciable de suspensión para evitar un excesivo recalentamiento, y provoca una vaporización del 5 al 10% del solvente.

En los cristalizadores evaporativos, tipo II, la sobresaturación se obtiene evaporando el solvente del licor original y es la técnica ineludible cuando tenemos sistemas con curvas de solubilidades aplanadas. Su rendimiento es superior al obtenido en cualquiera de los otros esquemas, y puede ser llevada de manera de conducir a un producto final casi seco. Como alimentación puede ingresar una solución fría diluida o precalentada hasta saturación. Generalmente el calor necesario para la evaporación es transmitido a la solución a través de superficies metálicas (serpentines, camisas, etc.).

En los cristalizadores adiabáticos, tipo III, alimentamos al equipo un licor concentrado caliente y el enfriamiento se produce por vaporización súbita (flash) en una cámara al vacío. De aplicación a sistemas con curvas de solubilidades de pendiente moderada, estos equipos, por la vaporización adicional que producen (5 al 10% del solvente) permite obtener rendimientos cercanos a los del tipo I. Para evitar recalentamientos perjudiciales, el licor caliente se introduce en el seno de una masa apreciable de suspensión (56, 67, 68, 83, 84).

A. Tanques Cristalizadores

Equipo simple, tradicional en muchas industrias, deja que soluciones calientes, próximas a la saturación, se enfríen por convección natural en tanques o piletas abiertas. En los casos más rudimentarios, sin agitación, enfriamientos adicionales, controles o siembra de cristales, precisan varios días para que la operación se complete. Precisan mucha mano de obra, en general, ocupan un espacio apreciable, dando un producto bastante contaminado y con apreciable inclusión de licor madre en los cristales. En tanques más recientes se han introducido mejoras como son, medios de agitación, enfriamientos adicionales de manera de poder controlar la velocidad de enfriamiento, pero aun en tales casos, el rendimiento es bajo. Los cristales son en general grandes, ya que predomina el crecimiento sobre la nucleación y por su tendencia a decantar hacia el fondo del recipiente, dan lugar a la formación de aglomerados con abundante inclusión de impurezas.

Por todo lo señalado, su utilización está limitada a la producción de cristales en cantidades reducidas o de limitada pureza en productos de bajo costo.

Cristalizador Howard

En este equipo, la solución saturada fluye hacia arriba a través de una cámara cónica, enfriada con agua que circula por una cámara concéntrica a la anterior. Los cristales, suspendidos en la solución, cuando alcanzan el tamaño correcto, se depositan en la parte inferior del equipo y pueden ser retirados. El control del tamaño de los cristales se consigue a través de la velocidad ascencional del líquido, que es grande en la parte inferior, para poder mantener en suspensión a las partículas y que se reduce mucho en la parte superior, para evitar el arrastre de las mismas fuera del equipo. Este aparato puede operarse en forma continua (Fig. 30.30).

Cristalizador a tubo con raspadores

Este cristalizador consta, en esencia, de dos tubos concéntricos. Por el interno circula la solución concentrada que es enfriada por un refrigerante que pasa por el externo. Los cristales que puedan depositarse en las paredes los retiran rascadores montados sobre un eje en giro continuo, del tipo helicoidal.

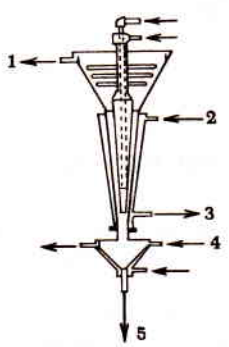


FIG. 30.30. Cristalizador Howard. 1, salida solución; 2, entrada agua refrigerante; 3, salida agua refrigerante; 4, entrada solución; 5, descarga cristales.

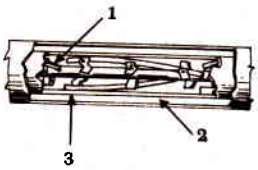


FIG. 30.31. Cristalizador a doble tubo con raspadores. 1, zona de cristalización; 2, tubo enfriador; 3, raspadores.

El régimen de trabajo es continuo y los fluidos circulan en contracorriente (Fig. 30.31).

Cristalizador tipo Swenson-Walker

Consta de un canal, con fondo de sección semicircular, que actúa como superficie enfriadora a través de una camisa con circulación de agua fría. Dentro del canal va montado un agitador a espiral de paso largo, que gira con muy poca luz cerca de la pared, de modo de raspar todo el cristal que pueda depositarse. La solución concentrada es alimentada por un extremo y circula en contracorriente con el líquido refrigerante, que lo hace por la camisa. A poco de recorrer el canal la solución, se sobresatura y comienza la nucleación y crecimiento de los gérmenes. El agitador mantiene los cristales en suspensión y provoca su avance hacia adelante. Se obtienen cristales individuales, con tamaños razonablemente uniformes y puros. El equipo se construye por tramos que se pueden conectar con facilidad de acuerdo a las necesidades, y se busca mover con suavidad al sistema, de manera de minimizar la posibilidad de nucleaciones indeseadas. El canal se cubre para evitar contaminación atmosférica de gérmenes, y mantener la vaporización superficial lo más baja posible. Se consigue así un régimen continuo de trabajo en condiciones prácticamente estacionarias, con muy buenos rendimientos y un gran ahorro de espacio.

La longitud del equipo y, en consecuencia, la cantidad de tramos a conectar, se obtienen de un cálculo de la cantidad de calor a retirar para obtener la producción deseada y de la superficie de intercambio disponible por tramo (Fig. 30.32).

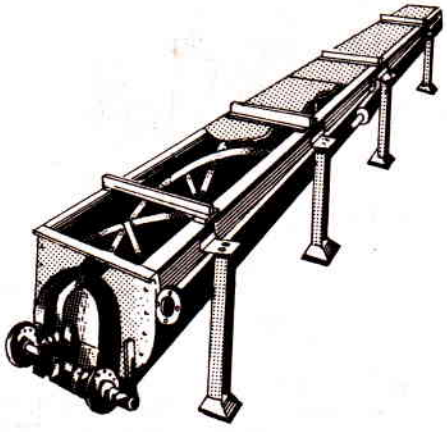


FIG. 30.32. Cristalizador Swenson-Walker.

B. Cristalizadores por Evaporación

Como se ve en las Figs. 30.33 y 30.34, la solución se calienta a través de una camisa, por medio de vapor condensante, mientras circula por el interior del intercambiador de calor H. Al pie del mismo, una bomba impulsa la solución hacia arriba, hasta la cámara de vaporización. Cuando llega allí, la solución que por su presión está en condiciones de líquido recalentado, se vaporiza súbitamente (flash) alcanzando así una con-

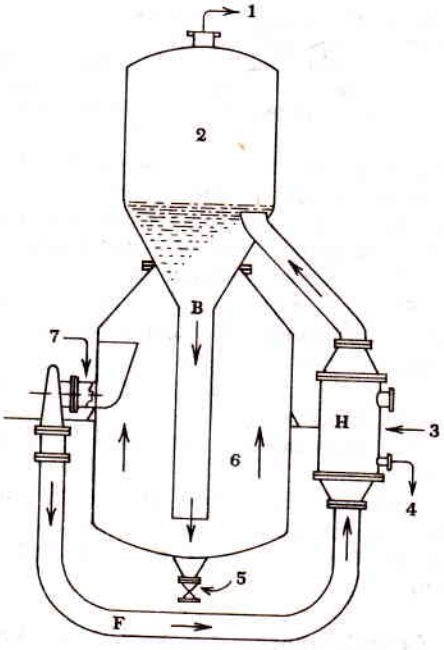


FIG. 30.33. Cristalizador evaporador. 1, condensador; 2, cámara de vaporización; 3, calefactor; 4, condensado; 5, descarga; 6. suspensión cristales, 7, alimentación.

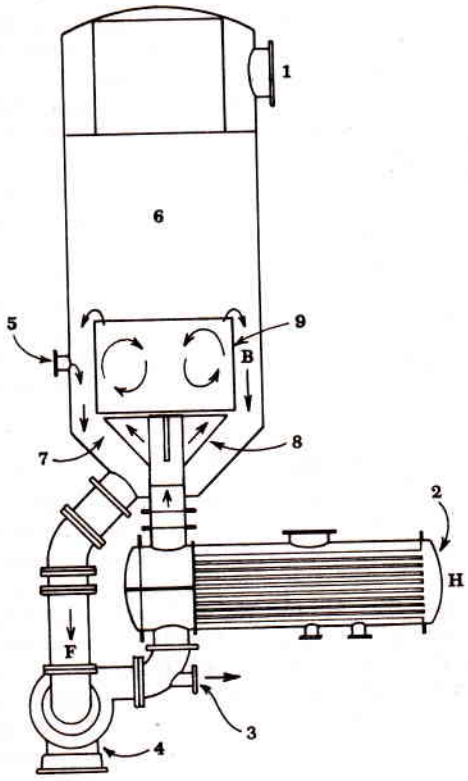


FIG. 30.34. Cristalizador evaporador (91). 1, al condensador; 2, intercambiador de calor; 3, salida del producto; 4, bomba centrífuga; 5, entrada alimentación; 6, cámara de vaporización; 7, suspensión de cristales; 8, difusor; 9, anillo de recirculación.

dición de sobresaturación. Los vapores dejan la cámara hacia el condensador o, en el caso de varios cuerpos conectados como efectos múltiples, hacia el cristalizador vecino. La solución concentrada cae por el tubo B y pasa a través de un lecho de cristales en formación. Ese lecho está en condiciones de fluidización y en él los cristales crecen en contacto con la solución sobresaturada hasta alcanzar un tamaño tal que los haga sedimentar en el fondo y ser retirados de allí.

La solución remanente se recicla juntamente con una nueva porción de alimentación en forma continua a través del conducto F.

C. Cristalizadores Adiabáticos al Vacío

En estos equipos una solución saturada, caliente es introducida en una cámara que contiene solución también saturada y donde se ha conseguido un determinado vacío. No bien la alimentación caliente alcance la superficie libre del líquido contenido entrará en vaporización súbita y se enfriará hasta la temperatura de ebullición que corresponda al vacío existente. La solución se sobresaturará de inmediato por dos motivos, primero, por el enfriamiento que produce el necesario calor de vaporización y segundo, por la concentración que provoca la vaporización de parte del solvente. Si bien se puede operar en forma discontinua, generalmente se los alimenta en régimen continuo. Adecuados medios de agitación, ya sea, por medio de agitadores o de bombas impulsoras de líquidos, aseguran a través de una homogeneización de concentraciones y temperaturas, una operación eficiente (Figs. 30.35 y 30.36.)

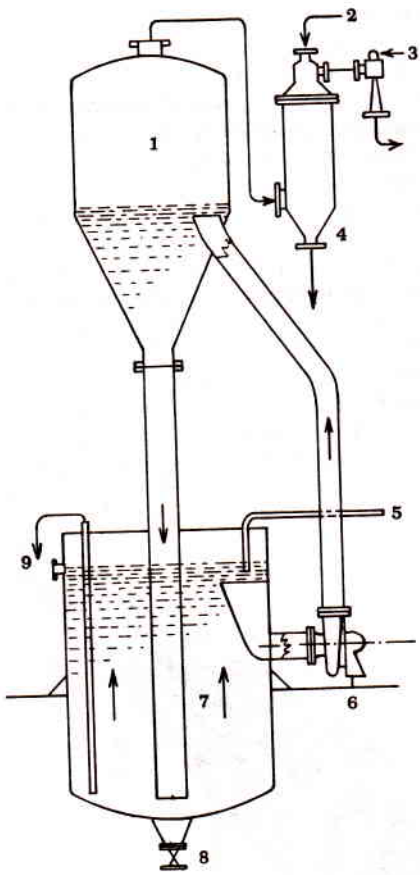


FIG. 30.35. Cristalizador al vacío con tanque para suspensión abierta, a presión atmosférica. 1, cámara de vaporización; 2, agua; 3, vapor; 4, condensador barométrico; 5, alimentación; 6, bomba; 7, suspensión cristales; 8, descarga; 9, descarga cristales.

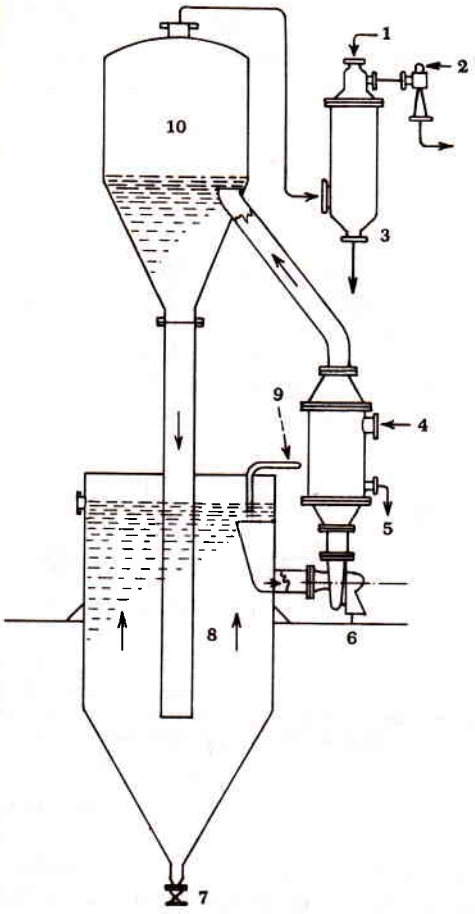


FIG. 30.36. Cristalizador al vacío con intercambiador de calor. 1, agua; 2, vapor; 3, condensador barométrico; 4, vapor; 5, condensado; 6, bomba; 7, descarga; 8, suspensión cristales; 9, alimentación; 10, cámara de vaporización.

El auge de este tipo de equipos reside en su simplicidad de diseño, sin partes movibles ni superficies calefactoras que den lugar a problemas de corrosión o incrustaciones. Con grandes capacidades pueden revestirse de materiales especiales como cauchos endurecidos y ácido-resistentes, pero presenta ciertas limitaciones cuando se requieren temperaturas de refrigeración bajas o se debe operar con líquidos de elevados ascensos ebulloscópicos. En tales casos, la vaporización instantánea no es posible en condiciones de rendimiento aceptable.

Una mejora se ha conseguido a través de una modificación en el diseño, mediante la inclusión de un conducto central, que opera como chimenea, con un agitador en su interior del tipo propulsor, que genera una corriente ascendente de suspensión. Por fuera de dicho conducto, la suspensión circula de arriba hacia abajo, como se indica en la Fig. 30.37. La alimentación ingresa justo

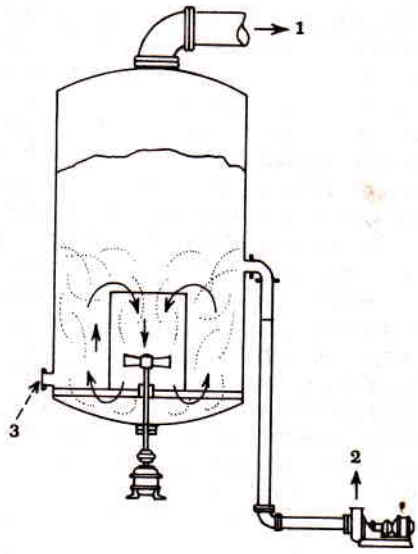


FIG. 30.37. Cristalizador al vacío con agitador vertical (91). 1, al aparato de condensación y productor de vacío; 2, descarga; 3, alimentación.

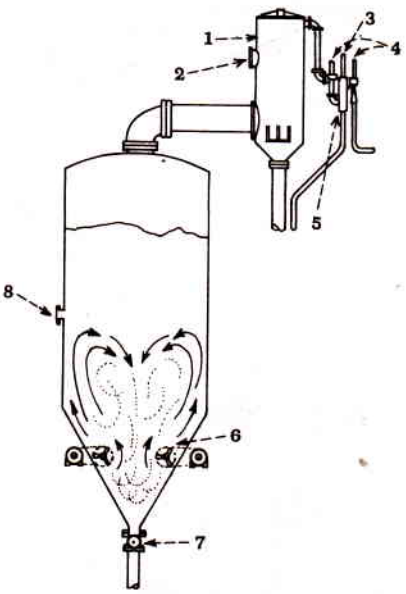


FIG. 30.38. Cristalizador al vacío con agitador de hélice (91). 1, condensador; 2, agua; 3, agua; 4, vapor; 5, eyector de chorro de vapor de dos pasos; 6, agitador de hélice; 7, válvula de descarga; 8, alimentación.

en la zona de succión del propulsor y recién se vaporiza al alcanzar la superficie libre superior del licor. Se trabaja con niveles bajos de sobresaturación y se compensa eso con una gran recirculación de la solución. El producto cristalino va siendo clasificado de modo de separar los núcleos en exceso y volver los finos a la zona de sobresaturación hasta que alcancen el tamaño correcto. Las partículas mayores son descargadas por la parte inferior, cuando pueden sedimentar en contra del líquido ascendente en razón de su peso. Por la parte superior, la pared del recipiente actúa como una pantalla deflectora, provocando la caída de las partículas grandes y arrastrando los finos para su recirculación. Se consigue así una clasificación de los cristales retirando sólo aquellos del tamaño deseado (Figs. 30.38, 30.39, 30.40).

Ejemplo 8

Se usará un cristalizador Swenson-Walker para enfriar una solución de $MgSO_4$

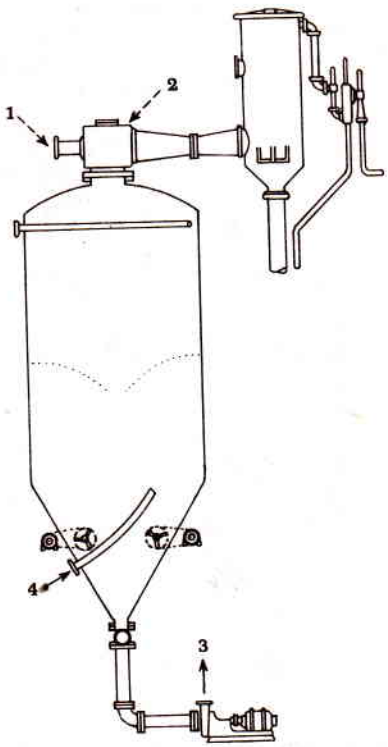


FIG. 30.39. (91). Cristalizador al vacío con reforzador de presión o eyector de vapor. 1, vapor; 2, reforzador eyector; 3, descarga; 4, alimentación.

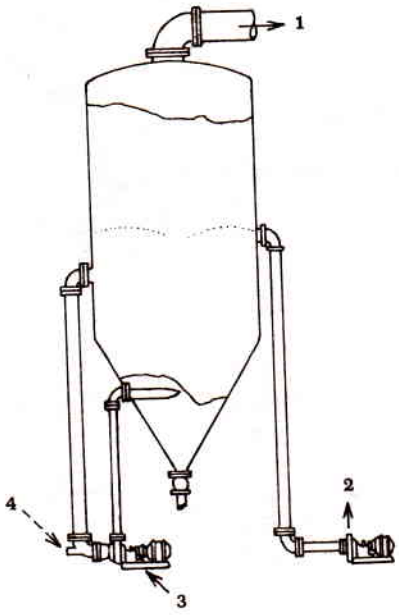


FIG. 30.40. Cristalizador al vacío de circulación forzada con bomba. 1, al aparato de condensación y productor de vacío; 2, descarga; 3, bomba de circulación; 4, alimentación.

al 30% (peso de sal anhidra por 100 kg de solución) desde una temperatura inicial de 50°C hasta 10°C, con la finalidad de cristalizar el heptahidrato. Las solubilidades de la sal anhidra, en las condiciones de entrada y salida del equipo son 50.4 y 30.9 (kg de sal anhidra por 100 kg de solvente). Considerando que el calor específico de la solución puede tomarse como constante e igual a 0.758 cal/g°C, que el calor de cristalización es de 26.5 cal/g, en las mismas condiciones, y si se dispone de una salmuera que ingresa a la carcaza del cristalizador a 5°C emergiendo a 40°C, estimar la longitud de equipo necesaria para una producción de 1 000 kg de heptahidrato por hora. El fabricante del equipo informa que puede tomarse como coeficiente total de transmisión de calor para el mismo, un valor de 122 $cal/m^2 \cdot h \cdot °C$, que cada tramo es construido en longitudes de 5 m y ofrece 3 m^2 de superficie calefactora por cada metro de longitud útil. Estimar la pérdida por evaporación en un 2% del solvente original.

Solución

Aplicamos la ecuación ya vista para calcular la cantidad de solución a procesar por hora:

$$W = R\,\frac{100\,W_o - C(S_o - \Delta S)}{100 - C(R - 1)}$$

(véase Ec. [8], Pág. 1117)

tomando F = corriente de alimentación = 100 kg, y siendo $R = 246.5/120.4 = 2.05$; $C = 30.9$ kg; $W_o = 30$ kg; $S_o = 70$ kg; $\Delta S = 1.4$ kg nos da para $W = 26.7$ hidrato por cada 100 kg de solución. Para obtener 1 000 kg de hidrato precisaremos entonces:

$$\frac{1\,000 \times 100}{26.7} = 3\,745.3 \text{ kg solución}$$

Calor necesario para enfriar la solución:

$3\,745.3 \times 0.758 \times 40 = 113\,558.0$ cal.

Calor necesario para cristalizar el hidrato:

$26.5 \times 1\,000 = 26\,500.0$ cal.

Calor total a extraer del equipo:

$113\,558 + 26\,500$
$= 140\,058.0$ cal.

La media logarítmica de diferencia de temperaturas en ambos extremos del equipo es:

$$t = \frac{(50 - 40) - (10 - 5)}{2.303 \log \dfrac{50 - 40}{10 - 5}} = 3.1°C$$

La longitud del equipo necesaria la obtenemos con la expresión:

$$L = \frac{Q}{3 \cdot U \cdot t} = \frac{140\,058.0}{3 \times 122 \times 3.1} = 123.44 \text{ m}$$

Se usarán 25 tramos dispuestos en cuatro o cinco filas paralelas e interconectados (105).

Ejemplo 9

Un equipo de cristalización al vacío operando en régimen continuo, es alimentado con una solución al 30% en peso de Mg SO_4 a la temperatura de 70°C, a razón de 30 000 kg/h. En el cristalizador se mantiene una presión de 15 mm de Hg y se puede tomar un ascenso ebulloscópico en la solución de 5°C. Se quiere conocer el rendimiento de la operación, la masa de vapor formada y las composiciones de las corrientes emergentes.

Solución

Si se dispone del diagrama entálpico correspondiente, este problema puede ser resuelto por aplicación de la regla de la palanca en dicho diagrama. En efecto, basta considerar que el proceso que tiene lugar en el cristalizador es adiabático, para notar que los puntos representativos del vapor formado, la alimentación original y la suspensión remanente deben estar alineados. Al mismo tiempo, la suspensión es un sistema que debe resolverse en dos fases en equilibrio; una corresponde al heptahidrato de la sal y la otra a la solución saturada residual. Ambas fases, en el diagrama entalpías-concentraciones, van a estar representadas por dos puntos situados en los extremos de la isoterma correspondiente a la temperatura que reina en el cristalizador. En el esquema de Fig. 30.41 se ha representado la situación y se ve que el punto de corte de ambas líneas $\overline{VF}$ y $\overline{SC}$ es justamente el punto representativo de la suspensión, M.

Conociendo la presión del vapor y su temperatura de tablas de vapor obtenemos su entalpía. Con ese valor y con el dato de

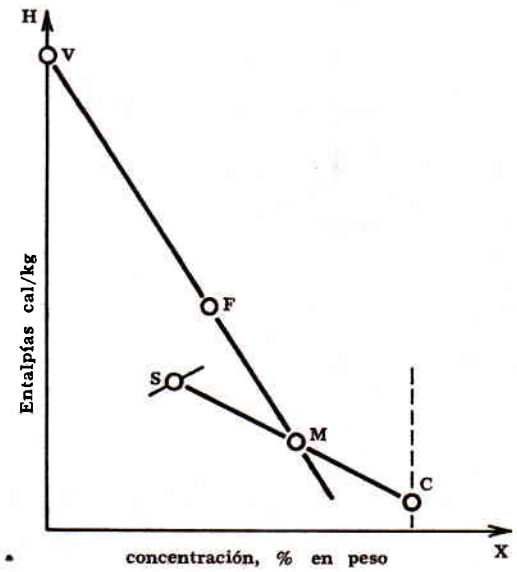


Fig. 30.41.

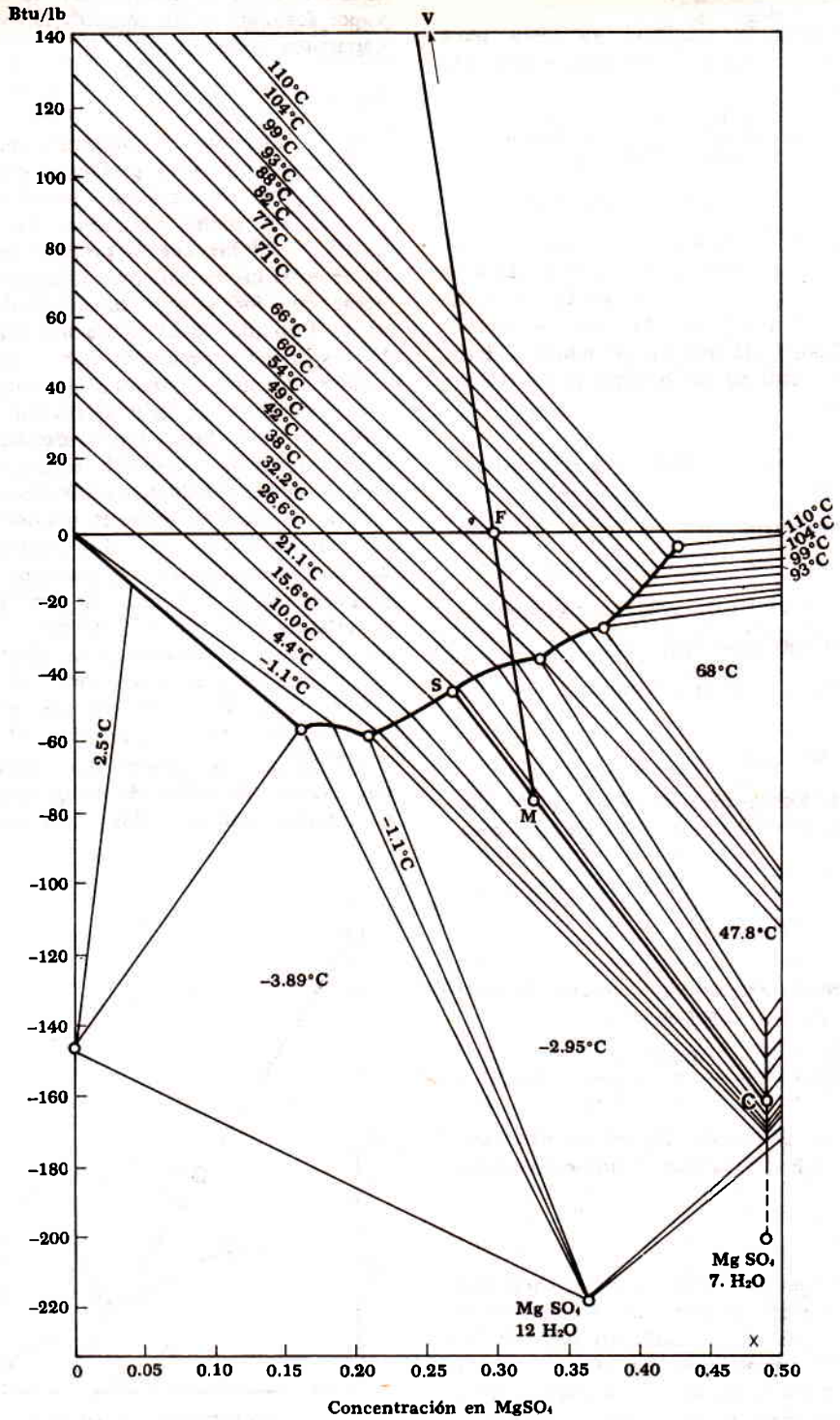


FIG. 30.42. Diagrama entalpías/concentración. $MgSO_4 - H_2O$ (91).

concentración cero en sal, ubicamos el punto V. El punto correspondiente a la alimentación también se conoce (F).

A 15 mm de Hg, la temperatura de ebullición del agua es de 17.5°C, que sumada al valor de ascenso ebulloscópico nos da como temperatura en la cámara del cristalizador 22.5°C. De tablas de vapor encontramos que a esa temperatura y a una presión de 15 mm Hg, la entalpía del vapor es de

$$608 \text{ cal/kg}$$

Las coordenadas del punto V, son entonces

$$H = 608 \text{ cal/kg} \qquad x = 0$$

La entalpía de la alimentación, según surge del diagrama entálpico, con una concentración de 0.3 y una temperatura de 70°C es 0.

Las coordenadas del punto F (Fig. 30.42), son

$$H = 0 \text{ cal/kg} \qquad x = 0.30$$

Trazamos la línea VF y buscamos su cruce con la isoterma de 22.5°C en la zona correspondiente al equilibrio entre el heptahidrato cristalizado y la solución remanente. Ese punto tiene por coordenadas los valores

$$H = -43.9 \text{ cal/kg} \qquad x = 0.33$$

Las coordenadas correspondientes a la masa de cristales finales y a la solución saturada remanente son:

heptahidrato $H = 85.5$ cal/kg
$x = 0.488$

solución $H = 25$ cal/kg
$x = 0.275$

La masa de suspensión puede obtenerse a través del siguiente cálculo:

$$30\,000 \times 0.3 = M \times 0.33$$
$$M = 27.272 \text{ kg/h}$$

La masa de vapor formado será

$$30\,000 - 27\,272 = 2\,728 \text{ kg/h}$$

Las masas de cristales y solución final resultan de

$$27\,272 \times 0.33 = C \times 0.488 + S \times 0.275$$
$$27.272 = C + S$$

resolviendo, nos queda

$$S = 19\,204 \text{ kg/h}$$
$$C = 8\,068 \text{ kg/h}$$

A los mismos resultados hubiéramos llegado por lectura de segmentos y aplicación de la regla de la palanca

$$\frac{S}{C} = \frac{13}{31} \frac{S}{S + C} = \frac{13}{44} = 0.29545$$

$$S = 27\,272 \times 0.29545 = 8\,057 \text{ kg/h}$$
$$C = 19\,215 \text{ kg/h}$$

30.9. POLIMORFISMO

En la época en que Haüy, Hessel y otros establecieron las leyes que cimentaron la Cristalografía, se pensó que toda combinación química cristaliza de una sola manera. Ya entonces se conocía la contradicción que representaban las dos formas del carbonato de calcio (calcita y aragonita). A poco, Mitscherlich demostró, sin lugar a dudas, que el fosfato monosódico monohidratado podía cristalizar en dos formas diferentes, dando introducción así al concepto de Polimorfia. En la actualidad son numerosos los ejemplos conocidos de sustancias químicas, tanto inorgánicas como orgánicas, que presentan polimorfismo, o sea, sustancias que son capaces de presentarse al estado sólido bajo distintas formas cristalinas o amorfas.

El fundamento íntimo de esta propiedad surge de la estructura reticular, con distintos tipos de redes posibles para una misma serie de relaciones en los radios atómicos de los elementos constituyentes. Esas diversas estructuras, igualmente presumibles en las proximidades del punto de transformación, van a llevar a cristales de comportamiento también diverso. Serán distintos sus puntos de fusión, solubilidades, densidades, durezas, propiedades ópticas y eléctricas, presiones de vapor, etc., y como resultado directo de esa diversidad, mostrarán en sus aplicaciones farmacéuticas consecuencias farmacológicas diferentes. Se verán así afectadas propiedades tan importantes como la absorción de los medicamentos por el organismo, estrechamente ligada a la velocidad de disolución lo mismo que los niveles en sangre y la velocidad de eliminación urinaria; la velocidad de hidrólisis en razón de su distinta reactividad química y biológica; e incluso, la estabili-

dad de las preparaciones galénicas o cosméticas tan importantes desde el punto de vista de su aceptación comercial. Si por otra parte se tiene presente la exhaustiva investigación de Kuhnert-Brandstätter (108), que muestra la siguiente frecuencia de polimorfismo entre los productos estudiados: Esteroides (de punto de fusión inferior a 210°C), 67% del total estudiado,

Sulfamidas, 40% del total estudiado,
Barbitúricos, 63% del total estudiado,

es fácil apreciar la importancia que tiene la polimorfia y la necesidad de ahondar en sus causas para llegar a dominar las técnicas que permitan la formulación y preparación correctas y seguras tanto en Farmacia como en Cosmética.

A. Transformaciones Enantiotrópicas y Monotrópicas

Los compuestos que presentan polimorfia pueden existir en muchas formas cristalinas o amorfas y es así que se han reconocido cinco formas cristalinas para la progesterona, dos cristalinas y una amorfa para el palmitato de cloranfenicol, dos para la aspirina, una forma cristalina y una amorfa para la novobiocina, lo mismo que para el complejo insulina-zinc, y la literatura registra casos de diez, once y más polimorfos de una misma sustancia (109, 111, 112, 113, 114, 115, 116).

Tales polimorfos, desde el punto de vista de sus transformaciones recíprocas pueden clasificarse en dos categorías:

1o.) Si el cristal de una especie, por cambio de temperatura o de presión pasa al de otra especie y esa transformación se invierte al restablecer las condiciones iniciales, se dice que la transformación es "enantiotrópica o reversible".

$$\text{Cristal I} \rightleftarrows \text{Cristal II}$$

2o.) Si al pasar un cierto valor de temperatura o antes también, pero a calentamiento prolongado, la especie I se transforma en la II y todos los intentos de provocar el proceso inverso fallan, a cualquier temperatura y presión, decimos que la transformación es monotrópica. La especie I se dice metaestable y la especie II, estable. Tal vez el ejemplo más conocido de una transformación de este tipo sea: diamante $\rightarrow$ grafito, o sea Cristal I $\rightarrow$ Cristal II.

Para una misma sustancia, ciertas transformaciones son del tipo reversible y otras monotrópicas. Por otra parte, se conocen casos de transformaciones que clasificadas en un principio como monotrópicas, sometidas a rigurosa investigación mostraron ser enantiotrópicas (106, 107).

Por lo anterior y considerando que para muchos sistemas las temperaturas de transición no son determinables fácilmente, se aconseja manejar con cuidado las denominaciones de enantiotropía y monotropía.

B. Diagrama de Fases

La distinción señalada en el parágrafo anterior, se comprende mejor con referencia al diagrama de fases y a fin de facilitar tal entendimiento veremos brevemente dichos diagramas para el caso de dos polimorfos (Fig. 30.43 y 30.44). Con las denominaciones I-v y II-v designamos a las líneas de sublimación o de presión de vapor de los dos polimorfos. Para cada temperatura, aquel cristal que presente la menor presión de vapor será la forma presente, en razón de su mayor estabilidad. Se ha señalado con trazos punteados las porciones de ambas curvas sin existencia real (salvo fenómenos de sobreenfriamiento o sobrecalentamiento). Hay una sola curva de equilibrio líquido-vapor (l, v), (puntos de ebullición), ya que ambos polimorfos al fundir y destruir la estructura

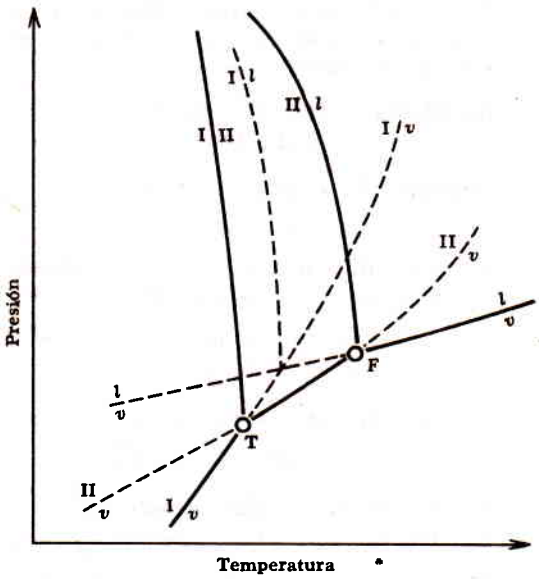


FIG. 30.43. Sistemas enantiotrópicos.

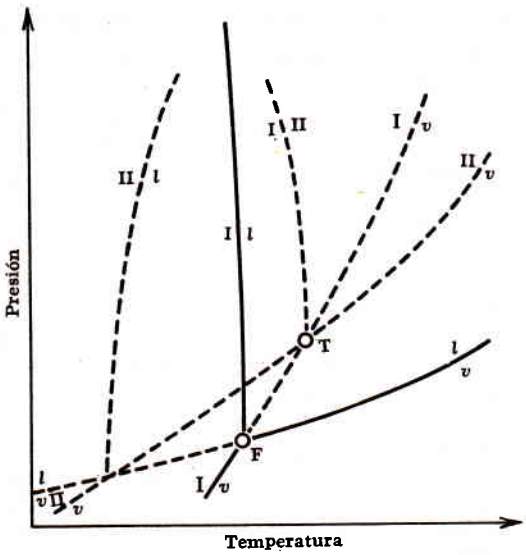


FIG. 30.44. Sistemas monotrópicos.

cristalina, dan la misma fase líquida (la fase vapor también es la misma).

Cada polimorfo presentará su propia curva de puntos de fusión (equilibrio líquido-sólido I-*l*, II-*l*) y ahora la curva observable realmente (curva llena) será la del compuesto que a cada presión tenga la temperatura de fusión mayor. Por último tenemos la curva que marca los puntos de transformación de la especie I en la II (I-II).

Comparando los diagramas para ambos tipos de sistemas vemos que la alternativa

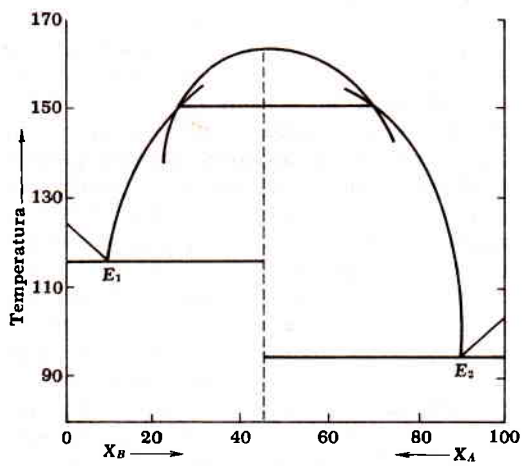


FIG. 30.45. Diagrama de composiciones para 1-3-5-trinitro benceno (A) y fenantreno (B) mostrando el polimorfismo del compuesto de adición (117).

puede plantearse en términos de la línea de equilibrio líquido-vapor (*l*-*v*), según que la misma corte las dos curvas de vapor-sólido (I-*v* y II-*v*) por encima o por debajo de su intersección mutua, (punto F), o sea, sistemas enantiotrópicos solamente cuando el punto de transición (punto T) esté por debajo del punto de fusión (punto F).

El punto T se obtendrá en todos los casos como punto de cruce de las curvas de presión de vapor de ambas formas (I-*v* y II-*v*).

Resumiendo, la forma estable tendrá puntos de fusión más altos, menor presión de vapor, menor solubilidad y generalmente mayor densidad, a cada temperatura (117).

Los diagramas de t-p se construyen también para sistemas de más de dos componentes y dejando de lado la mayor complejidad, presentan el mismo aspecto que los vistos. También se pueden presentar diagramas de temperatura-concentraciones para las fases estables y metaestables, con formación o no de eutécticos y compuestos de adición molecular (Fig. 30.45).

C. Métodos Utilizados para Estudiar Polimorfismo

Diversas técnicas fisicoquímicas permiten poner en evidencia la existencia de polimorfismo, identificando las distintas fases presentes en un sistema, posibilitando la determinación de sus propiedades y de sus concentraciones en preparados naturales o de laboratorio y estudiando el curso de las evoluciones de modo de poder predecir la mejor manera de llevar a cabo diversas operaciones tecnológicas (115, 119).

Cristalografía óptica: El uso del microscopio es tal vez la herramienta preferida para el estudio del polimorfismo. Con luz ordinaria o polarizada (118) mediante el microscopio común o electrónico, con agregado de platinas con posibilidad de calentamiento o enfriamiento gradual (113, 114) un observador experimentado no sólo puede indicar si está en presencia o no de polimorfismo, sino que puede llegar a determinar los intervalos de estabilidad de las distintas formas, las temperaturas de fusión y de transición, velocidades de los cambios de estructura, señalando los medios de obtener un polimorfo determinado.

Las mediciones consisten en determinaciones de índices de refracción, comproba-

ción de la existencia de anisotropía o de isotropía (velocidad de transmisión de la luz distinta o la misma en todas direcciones) (119, 120) y lecturas de temperatura.

Difracción de los rayos X: La estructura del reticulado cristalino va a determinar distintos esquemas en los espectros obtenidos por difracción de rayos X en polvos cristalinos. De la intensidad del efecto se puede deducir la proporción de distintos polimorfos en una muestra extremadamente pequeña, con la posibilidad de recuperar la muestra ya que el método es no destructivo (120, 121, 122, 123).

Espectrofotometría infrarroja: Aplicable sólo a muestras sólidas (fundidos o en solución todos los polimorfos darían el mismo espectro) permite determinaciones de tipo cuali y cuantitativas (121, 123, 124).

Análisis térmico diferencial: Sometiendo muestras a calentamientos graduales se pueden medir las cantidades de calor involucradas en distintos cambios de estructura (cambios de fase, transición de un polimorfo a otro, procesos de hidratación o deshidratación, inversiones de estructura cristalina) aportando datos valiosos para la comprensión del proceso en estudio (110).

Dilatometría: Midiendo los cambios de volumen producidos por efectos térmicos se pueden trazar curvas de volúmenes específicos en función de la temperatura y dichas curvas presentarán puntos de inflexión característicos de una transición de un polimorfo a otro (125).

Determinaciones de solubilidades y de velocidades de disolución: Sometiendo muestras a la acción de solventes y determinada la cantidad incorporada a la solución a intervalos de tiempo determinados o bien observando bajo el microscopio la velocidad de traslación de la interfase sólido-líquido, se puede determinar la velocidad de disolución para polimorfos puros o para mezclas de los mismos.

Otros procedimientos: Se conocen otros procedimientos más sofisticados que encuentran limitada aplicación, entre los que se pueden mencionar: anisotropía magnética, resonancia magnética de protones, resonancia magnética en núcleos, etc., y los detalles pueden consultarse en las siguientes referencias: 126, 127, 128, 129.

D. Métodos de Obtención de Polimorfos

Para los sistemas del tipo enantiotrópico, la obtención de las formas metaestables supone colocar cristales de la sustancia bajo condiciones de presión y temperatura que correspondan al intervalo de estabilidad de la forma deseada. La velocidad de la transición se puede acelerar agregando una pequeña cantidad de solvente y mejor aún sembrando pequeños cristales de la forma buscada.

El método anterior no se puede aplicar a sistemas del tipo monotrópico. Los procedimientos desarrollados para estos casos suponen velocidades de transición muy rápidas y muestras muy pequeñas, de modo de conseguir impedir el establecimiento de condiciones de equilibrio termodinámico, que llevarían irremediablemente a las formas estables. La conservación de las formas metaestables es un problema bastante complejo y la variación de supervivencia de los cristales obtenidos es muy grande. Los casos extremos corresponden a sustancias con vidas en forma metaestable de fracciones de segundo y a sustancias cuya duración se cuenta en términos de edades geológicas como son los casos del diamante, aragonita y otros (130).

E. Aplicaciones del Polimorfismo en la Industria Farmacéutica

Considerando que muy probablemente una gran cantidad de drogas de uso medicinal se puedan presentar como diferentes polimorfos y que, según sea el que consideremos, las consecuencias de su aplicación puedan ser distintas, corresponde dedicar al tema especial atención, más de la que está mereciendo hasta el presente. Si al preparar las formulaciones se incluyen formas metaestables de ciertos compuestos, es posible que al someterlos a operaciones como, molienda, calentamiento, disolución, etc., se promueva en el momento o con posterioridad, procesos de transición a formas más estables. Ese pasaje de una especie a otra, lleva implícito modificaciones en la solubilidad, por ejemplo, que se traducirán en formación de precipitados en el seno de soluciones originariamente límpidas con la aparición de turbidez y sedimentos. En suspensiones pueden producirse crecimiento de cristales a tamaños no deseables y pérdida de homogeneidad con imposibilidad de recuperarla. Las cremas

pueden tomar un aspecto no apto y llevar a una desigual distribución de ciertos principios. En supositorios también pueden presentarse complicaciones por el uso de bases no convenientes, ya que la correcta utilización de esta forma farmacéutica en ciertos casos está directamente ligada a su punto de fusión. Alteraciones en los valores de dicho punto de fusión por pasaje de una forma a otra puede llevar a supositorios que se "ablanden", impidiendo su utilización o que, por el contrario, no se fundan en forma adecuada, luego de introducidos. En todo caso, el producto es defectuoso.

Es entonces necesario elegir de manera correcta la forma más conveniente para cada formulación, estudiando rigurosamente el tratamiento a que se la someterá para evitar problemas del tipo señalado y, de ser imprescindible recurrir a formas metaestables, asegurarse por el agregado de estabilizadores adecuados que se impedirán los cambios no convenientes.

Nomenclatura de este Capítulo

a = longitud axial
A = área superficial cara del cristal
b = longitud axial
c = longitud axial; concentración de solución
c_i = concentración de solución en la interfase (sobre la cara del cristal)
c_s = concentración de solución saturada
D_c = diámetro crítico del núcleo
f = corriente de alimentación, para procesos discontinuos expresado en kilogramos o en moles para procesos continuos expresado como kg/h o moles/h
g = aceleración de la gravedad; velocidad de crecimiento lineal de cristales
G = energía libre
H = entalpía
k = constante de Boltzman
K = constante para el proceso de fijación de partícula elemental en la cara del cristal
K_N = constante del proceso de nucleación
L = longitud del equipo; longitud característica del cristal
L_D = longitud dominante
L_m = longitud media respecto al peso
L_o = longitud inicial del cristal
L_p = longitud final del cristal
n = exponente; número de iones por molécula de soluto
N = número de núcleos
N_a = número de Avogadro
N = densidad de población
N_o = densidad de núcleos
p = presión de vapor del líquido
p_r = presión de vapor de gota de radio r
p_s = presión de vapor en superficie plana; presión de vapor de la solución saturada
Q = calor; caudal de alimentación
r = radio de núcleo
r_c = radio crítico de núcleo
R = constante de los gases; relación de pesos moleculares de sal anhidra e hidratada
S = masa de solución; relación de sobresaturación
S_o = masa de solución inicial
T = temperatura
U = coeficiente total de transferencia de calor
V = volumen de suspensión
V_m = volumen molar medio
W = trabajo de formación de núcleos; masa de cristales
W_o = masa de cristales inicial
W_p = masa de cristales final
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ = ángulos característicos de estructura cristalina
δ = espesor
θ = tiempo de retención
ν = frecuencia de choques entre partículas
π = número Pi
ρ = densidad
ρ_L = densidad de líquido
ρ_v = densidad de vapor
σ = tensión superficial; energía superficial

BIBLIOGRAFIA

1. J. Amsler, *Helv. Phys. Acta*, 15, 699 (1942).
2. H. Autenriech, H. Reike y H. Dust, *Chem. Ing. Tech.*, 29, 709 (1957).
3. S. Amelinckx, *J. Chim. Phys.*, 47, 213 (1950).

4. W. L. Badgerr, *Ind. Eng. Chem.*, 50, 405 (1958).
5. R. Becker y W. Doering, *Ann. Physik*, 24, Núm. 5, 719 (1935).
6. L. Bertanza y G. Martelli, *Nuovo Cimento*, 1, Núm. 10, 324 (1955).
7. A. Berthoud, *J. Phys. Chim.*, 10, 624 (1912).
8. A. H. Booth y H. Buckley, *J. Chem. Can.*, 33, 1162 (1955).
9. S. Bramson y W. Dunning, *Disc. Faraday Soc.*, 5, 83 (1949).
10. L. Bruner y S. T. Tolloczko, *Z. Phys. Chem.*, 35, 283 (1900).
11. H. Buckley, *Crystal Growth*, John Wiley & Sons, Nueva York, 1951.
12. H. Buckley, *Structure and Properties of Solid Surfaces*, Cap. 8, Chicago Press University, 1953.
13. H. Caldwell, *Chem. Met. Eng.*, 42, 213 (1935).
14. A. Campbell y N. O. Smith, *The phase rule and its applications*, Dover, Nueva York, 1951.
15. T. Chilton y A. P. Colburn, *Ind. Eng. Chem.*, 26, 1183 (1934).
16. J. Christiansen y A. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, 5, 673 (1951).
17. H. Caldwell, *Ind. Eng. Chem.*, 53, 115 (1961).
18. R. Cartier, D. Pindzola y P. Bruins, *Ibid.*, 51, 1409 (1959).
19. C. Davies y G. Nacollas, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 812 (1955).
20. M. Davion, *Comp. Rend. Acad. Sci.*, 242, 1222 (1956).
21. S. Ergun, *Chem. Eng. Progr.*, 48, 227 (1952).
22. F. C. Frank, *Phil. Mag. Suppl. (Advances in Phys.)*, Núm. 1, 91 (1952).
23. R. Fullman, *Sci. American*, 192, Núm. 3, 74 (1955).
24. B. Gaffney y T. B. Drew, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1120 (1950).
25. D. Garrett y G. P. Rosembaum, *Chem. Eng.*, 65, Núm. 16, 124 (1958).
26. H. Griffiths, *J. Soc. Chem. Ind.* (London), 44, Núm. 2, 7T (1925).
27. C. Grove, *Inter. Chem. Eng.*, 1, 6 (1961).
28. C. Grove y H. Schoen, *Ind. Eng. Chem.*, 51, 346 (1959).
29. D. Garrett, *Ibid.*, 53, 623 (1961).
30. T. Hanratty, *AIChE J.*, 2, 359 (1956).
31. A. S. Hester, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 672 (1955).
32. Y. Hirano, *Kagaku* Kogaku (*Tokyo*), 25, 311 (1955).
33. A. Hixon y J. Crowell, *Ind. Eng. Chem.*, 23, 923, 1002 y 1160 (1931).
34. A. Hixon y K. Knox, *Ibid.*, 43, 2144 (1951).
35. A. Hixon y W. Wilkens, *Ibid.*, 25, 1196 (1933).
36. I. J. Hooks, *Chem. Met. Eng.*, 53, Núm. 7, 140 (1946).
37. J. Jang y A. Kantrowitz, *J. Chem. Phys.*, 19, 1097 (1951).
38. W. Kossel, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (Math-Phys. Kl. Fachgruppen)*, 135, 135 (1927).
39. K. V. La Mer, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1270 (1952).
40. K. V. La Mer y R. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4847 (1950); 73, 380 (1951).
41. W. Linton y T. K. Sherwood, *Chem. Eng. Progr.*, 46, 258 (1950).
42. K. Lonsdale, *Crystals and X-Rays*, Van Nostrand, Nueva York, 1949, Págs. 50-51.
43. W. L. McCabe, *Ind. Eng. Chem.*, 21, 30 (1929).
44. W. L. McCabe y R. P. Stevens, *Chem. Eng. Progr.*, 47, 168 (1951).
45. L. K. McCune y R. H. Wilhelm, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1124 (1949).
46. R. Marc, *Z. Phys. Chem.*, 67, 470 (1909).
47. G. Matz, *Chem. Ing. Tech.*, 27, 18 (1955).
48. H. A. Miers, *J. Inst. Metals*, 37, 331 (1927).
49. P. Miller y W. Saeman, *Chem. Eng. Progr.*, 43, 667 (1947).
50. G. H. Montillon y W. L. Badger, *Ind. Eng. Chem.*, 19, 809 (1927).
51. R. Montmory y J. Jaffray, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 246, 1391 (1958).
52. E. V. Murphree, *Ind. Eng. Chem.*, 15, 148 (1923).
53. J. W. Mulin, *Crystallization*, Butterworts, Londres, 1961.
54. J. Newkirk y D. Turnbull, *J. Appl. Phys.*, 26, 579 (1955).
55. H. Newman y R. Bennet, *Chem. Eng. Progr.*, 55, Núm. 3, 65 (1969).
56. A. A. *Noyes* y W. Whitney, *Z. Phys. Chem.*, 23, 689 (1897).
57. W. Ostwald, *Ibid.*, 34, 493 (1900).
58. J. Palermo, *University Syracuse Disertation*, Nueva York, 1952.

59. G. Pound, *Ind. Eng. Chem.* 44, 1278 (1952).
60. G. Preckshot y G. G. Brown, *Ibid.*, 44, 1314 (1952).
61. W. Ranz, *Chem. Eng. Progr.*, 48, 274 (1952).
62. W. T. Read, "*Dislocations in Crystals*", McGraw-Hill, Nueva York, 1953.
63. W. Saeman, *AIChE J.*, 2, 107 (1956).
64. W. Saeman e I. McCamy, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1912 (1952).
65. V. Schaefer, *Ibid.*, 44, 1300 (1952).
66. O. J. Schierholtz, *Can. J. Chem.*, 36, 1057 (1958).
67. J. Schlichktrull, *Acta Scand. Chem.*, 11, 299 (1957).
68. H. Schoen, C. Grove y J. Palermo, *J. Chem. Educ.*, 33, 373 (1956).
69. F. Seitz, *The Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, Nueva York, 1940.
70. C. Stillwell, *Crystal Chemistry*, McGraw-Hill, Nueva York, 1938.
71. I. Stranski, Z. *Phys. Chem.*, 136, 259 (1928).
72. W. Saeman, *Ind. Eng. Chem.*, 53, 612 (1961).
73. H. Schoen, *Ibid.*, 52, 173 (1960).
74. H. Schoen, *Ibid.*, 53, 155 (1961).
75. G. Tammann, "*States os Aggregation*", Van Nostrand, Nueva York, 1926.
76. M. Telkes, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1308 (1952).
77. D. Turbull y B. Vonnegut, *Ibid.*, 44, 1292 (1952).
78. J. J. Valeton, Z. *Krist.*, 59, 135 (1923); 60, 1 (1924).
79. A. Van Hook y F. Frulla, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1305 (1952).
80. A. Van Hook, "*Crystallization: Theory and Practice*", Reinhold, Nueva York, 1953.
81. M. Volmer, Z. *Electrochem.*, 35, 555 (1929).
82. M. Volmer y H. Flood, Z. *Phys. Chem.*, A170, 273 (1934).
83. J. Whestone, *Discussions Faraday Soc.*, Núm. 5, 261 (1949).
84. C. W. Bunn, *Ibid.*, Núm. 5, 132 (1949).
85. R. M. Buttler *Thesis* University of London, 1950.
86. J. B. Morris, *Thesis* University of London, 1953.
87. A. D. Randolph, *AIChE J.*, 11, 424 (1965).
88. A. D. Randolph y M. Larson, *Ibid.*, 8, 639 (1962).
89. A. G. Walton, *Science*, 148, 601 (1965).
90. D. Hulmann y B. Chalmers, *Ind. Eng. Chem.*, 57, 19 (1965).
91. Seavoy y Caldwell, *Ibid.*, 32, 628 (1940).
92. J. P. M. Arnold, *U.S. Patents 2541682 – Re. 24038* (1955).
93. J. P. M. Arnold, *British Patent 585076* (1957).
94. W. G. Pfann, *Chem. Eng. News*, 34, 1440 (1956).
95. W. G. Pfann, *U.S. Patent 2739045* (1956).
96. W. G. Pfann, *U.S. Patent 2739046* (1956).
97. R. Handley y E. F. G. Herington, *Chem. Ind.*, Núm. 16, 304, abril 28, (1956).
98. E. F. G. Herington, R. Hnadley y J. Cook, *Ibid.*, Núm. 16, 292, abril 28 (1956).
99. J. D. Dickinson, *Ibid.*, Núm. 36, 959, Sept. 15 (1956).
100. R. A. Findlay, *U.S. Patent 2617273* (1952).
101. R. A. Findlay, *U.S. Patent 2752230* (1956).
102. E. E. Rush, *U.S. Patent 2696307* (1954).
103. A. O. Shelby, *U.S. Patent 2615794* (1952).
104. J. A. Weedman, *U.S. Patent 2735843* (1956).
105. A. D. Randolph, *Chemical Eng.*, mayo 4, 80 (1970).
106. J. Haleblian y W. C. McCrone, *J. Appl. Sci.*, 58, Núm. 8, 911 (1969).
107. E. Saias, *Ann. Pharm. Franc.*, 29 Núm. 4, 263 (1971).
108. Kuhner-Brandsträtter y H. Grimm, *Sci. Pharm.*, 35, 287 (1967); *Microchem. J.*, 9, 105 (1961); *Mikrochim. Acta*, 115 (1968)
109. N. H. Hartshorne y H. Stuart, *Crystals and the Polarising Microscope*, Edward Arnold Pub. Ltd., Londres, 1960.
110. W. W. Wenland, *Thermal methods of analysis*, Interscience, Nueva York, 1964.
111. L. Deffet, *Repertoire des composés organiquespolymorphes*, De Seoer, Liege, Bélgica, 1942.
112. L. T. O'Connor, *Fatty Acids*, Interscience, Nueva York, 1960.
113. A. Kofler y L. Kofler, *Mikro-Methoden zur Kennzeichnung Organischer Stoffe*

und Stoff Gemische, Wagner, Innsbruck, Austria, 1954.
114. W. C. McCrone, *Fusion Methods in Chemical Microscopy, Interscience*, Nueva York, 1957.
115. W. C. McCrone, *Physics and Chemistry in the Organic Solid State*, Interscience, Nueva York, 1965.
116. A. R. Verma y P. Krishna, *Polymorphism and Polytypism in Crystals*, John Wiley & Sons, Nueva York, 1966.
117. A. Kofler, *Z. Elektrochem*, 50, 200 (1944).
118. W. C. McCrone y M. Jones, *Microscope*, 14, 264 (1965).
119. W. C. McCrone, *Mettler Tech. Bull.*, Núm. 3003 (1968).
120. J. A. Biles, *J. Pharm. Sci.*, 52, 1066 (1963).
121. R. J. Mesley y E. E. Houghton, *J. Pharm. Pharmacol.*, 20, 341 (1968).
122. J. Trivedi y W. J. Shell, *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.*, 48, 583 (1959).
123. B. Cleverley y P. P. Williams, *Tetrahedron*, 7, 277 (1959).
124. D. N. Kendall, *Anal. Chem.*, 25, 382 (1953).
125. L. J. Ravin y T. Higuchi, *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.*, 46, 732 (1957).
126. J. H. Chapman y J. E. Page, *J. Pharm. Pharmacol.*, 20, 418 (1968).
127. R. Rudman y B. Post, *Mol. Cryst.*, 3, 325 (1968).
128. R. Cini y E. Ferroni, *Ann. Chim.*, 47, 841 (1957).
129. F. A. Hamm y E. V. Norman, *J. Appl. Phys.*, 19, 1097 (1948).
130. W. C. McCrone, *Microchemical, Journal Sympossium*, Interscience, Nueva York, 1962.

Capítulo 31

Molienda y Tamizado

AURELIO R. HERNANDEZ

31.1. INTRODUCCION

En la industria farmacéutica es cada vez más común la necesidad de proceder a una disminución del tamaño en productos sólidos, lo que generalmente se realiza por aplicación de fuerzas mecánicas, en equipos denominados de trituración o molienda.

Aquella necesidad puede estar basada en alguna de las siguientes razones:

- Aumento de la superficie del sólido, con vistas a facilitar determinados procesos, en razón de la mayor área de intercambio (secado, extracción con solventes, reacciones químicas, etc).
- Modificar u obtener determinadas propiedades que dependen del tamaño de la partícula (poder cubriente, color).
- Facilitar el posterior mezclado, ya sea de polvos (formulaciones para comprimir), o polvos y líquidos (suspensiones). La disminución de tamaño supone mejorar la posibilidad de dispersión del sólido, disminuyendo su velocidad de sedimentación.
- Dar a determinados productos su forma final, uniforme, de más fácil empaque y transporte y de mejor presentación comercial.

La distinción entre trituración y molienda, dos términos que se confunden y usan indistintamente, reside en el tamaño de la alimentación que ingresa al equipo. Se habla de trituración, reducción grosera de tamaño, cuando se parte de una alimentación cuya dimensión característica excede de 5 cm, llegándose a casos extremos con valores de 120 a 150 cm, para minerales elaborados de modo directo en la boca de minas o canteras.

La molienda ya toma materiales con dimensiones menores y será media, fina o ultrafina a medida que decrecen dichos valores.

En la industria farmacéutica es muy difícil encontrarse con un problema de trituración y lo normal es tener que encarar casos de molienda fina y ultrafina.

La reducción de tamaño que puede efectuar un equipo determinado es limitada, por lo que, si aquella reducción es grande, suele ser necesario utilizar varias máquinas operando en etapas sucesivas, de modo que el producto de una constituya la alimentación de la siguiente.

Por lo general se busca no sólo disminuir el tamaño de las partículas del sólido, sino obtener un producto que esté contenido dentro de una gama estrecha de tamaños. Ello obliga a utilizar tamizados y clasificación intermedia con reciclo de las fracciones mayores a la exigida, y valores mínimos para los excesivamente finos.

31.2. MECANISMO DE LA REDUCCION DE TAMAÑOS

Esta operación es una de las más difíciles de analizar. Basta considerar que, generalmente, el material que ingresa al equipo es un producto granular que suele abarcar toda una escala de dimensiones y, en consecuencia, sus propiedades y composición pueden variar de partícula a partícula, sobre todo si se trata de productos naturales.

El pasaje del sólido a través del equipo va a depender de la geometría de éste, de su modo de acción (impacto, compresión, corte, abrasión) y de las características de flujo del material. Ya en la zona de molienda, las fuerzas aplicadas van a actuar sobre la masa total del sólido allí contenido y no sobre las partículas individuales, por lo que se hace difícil si no imposible, poder precisar la dirección y magnitud de las fuerzas aplicadas en cada punto. Por otra parte, en dicha zona, el número de partículas varía continuamente, no sólo por el proceso de ruptura del material, sino también por los mecanismos de clasificación de tamaños que el equipo posee (rejillas, corrientes de aire). Esto contribuye a complicar la situación de tal manera que el progreso en la comprensión de esta operación ha sido muy lento y queda mucho aún por aclarar.

Los trabajos de Heywood y Piret (1) han mostrado que a pesar de la complejidad de la reducción de tamaño, se puede asegurar que la energía necesaria para el mismo dependerá de la estructura interna del material y el mecanismo parece proceder a través de la siguiente secuencia: primero se crean nuevas y pequeñas fracturas que se agregan a las ya presentes en el material; todas ellas se van extendiendo y ramificando según diseños propios de cada material y por último, cuando la concentración de energía sobrepasa cierto valor mínimo, se produce la ruptura de la partícula. No sólo es importante la fuerza aplicada sino la velocidad de aplicación. Así, una fuerza pequeña podrá provocar fractura del material si se la mantiene un tiempo suficientemente largo. La experiencia muestra que altas velocidades de aplicación resultan en bajos aprovechamientos de la energía y gran proporción de finos en el producto de la operación.

31.3. UTILIZACION DE LA ENERGIA APLICADA—EFICIENCIA DE MOLIENDA

Como resultado de la fractura producida, se crean nuevas superficies, lo que supone un aumento en el valor de la energía superficial. Esto es particularmente notable para las partículas menores; así, por ejemplo, si una partícula de 1 cm de dimensión característica es dividida en partículas menores, de 1 micrón cada una (reducción 10^4), su energía superficial se incrementará en la proporción de 50 millones a uno (5×10^7).

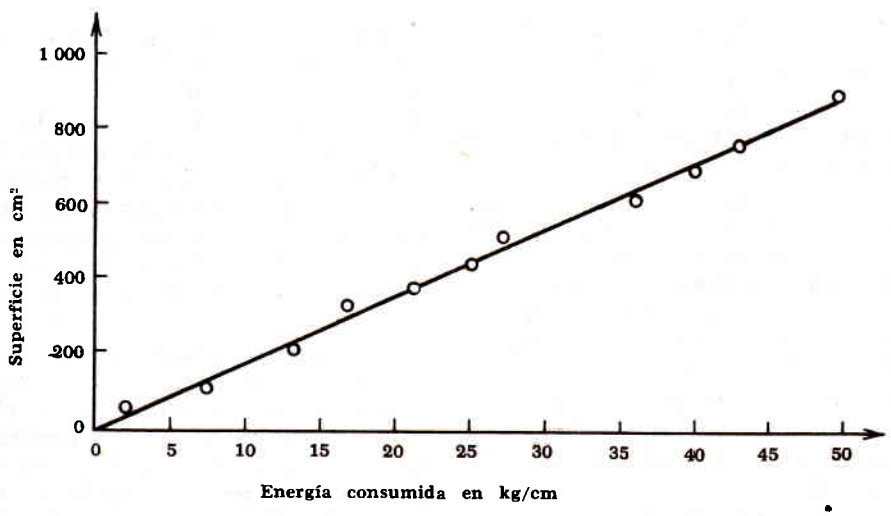


FIG. 31.1. Gráfico de energía entregada y superficie formada por desintegración de 1 g de magnetita por impacto.

Owens, Kwong, Gross y otros (2, 3, 4, 5, 6) han encontrado en una serie de experiencias que, efectivamente, el aumento de superficie en el sólido es proporcional a la energía aplicada, pero, la eficiencia de la operación va a depender mucho del tipo de equipo utilizado, o sea, de la forma y velocidad a que se entregue la energía al sólido.

La mayor parte de esa energía no es utilizada en aumentar superficies en el sólido, sino que aparece como ruido, calor, vibración y pérdidas por fricción.

Definiendo una eficiencia de molienda como el cociente entre el aumento de energía superficial como resultado de la molienda y la energía recibida por el material, los valores calculados en tales experiencias oscilan entre un 0.1 a un 2%, lo que da idea clara de la pobre utilización de la energía consumida (2, 7, 8).

31.4. CALCULOS DE ENERGIA NECESARIA

En toda operación de molienda, el costo de la energía entregada es el ítem mayor en el costo total, por lo cual su estimación es de primordial importancia. No existe consenso general en una expresión que permita obtener ese valor de energía con seguridad para todos los casos posibles, a pesar de conocerse dos leyes desde fines del siglo pasado con tal pretensión. Más recientemente Bond y colaboradores (9, 10, 11) han presentado una tercera expresión, que pareciera suponer algún progreso sobre las anteriores, según puede verse en la Fig. 31.2, ya que la correlación señalada cubre con aceptable aproximación una amplia gama de equipos y condiciones operativas.

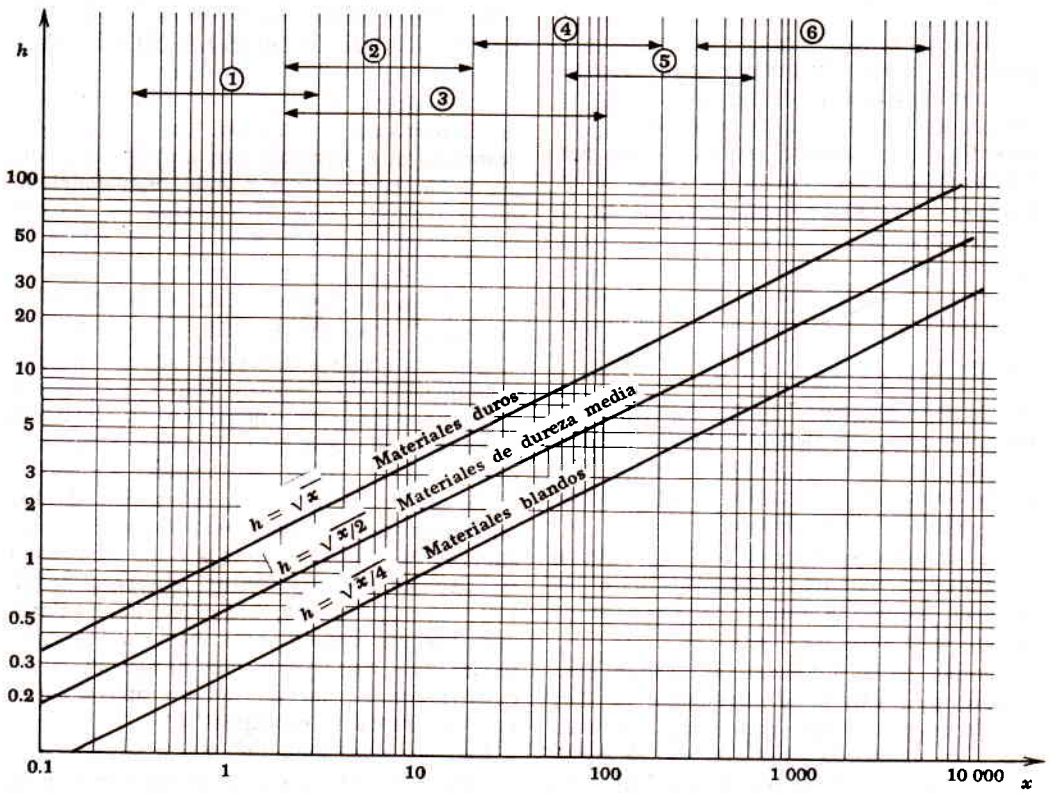


FIG. 31.2. Energía requerida para moler diferentes materiales según Bond y Wang (71) (*Reproducido con autorización de American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc.*).

1, molino a mandíbulas; 2, molino giratorio; 3, molino a rodillos; 4, molino a martillos; 5, molino a barras; 6, molino a bolas.

$$x = \frac{\sqrt{n}}{P} = \frac{\sqrt{\text{reducción de tamaño}}}{\text{tamaño producto en plg}} \qquad h = \frac{HP}{\text{ton}}$$

Todas esas expresiones pueden deducirse partiendo del mismo principio básico, a saber: la energía necesaria para efectuar una cierta reducción de tamaño en una partícula sólida es función exponencial del tamaño inicial:

$$\frac{dE}{dd} = -K \cdot d^n \qquad [1]$$

Para $n = -2$ de la anterior, por integración, resulta:

$$E = K_R \cdot \left(\frac{1}{d_f} - \frac{1}{d_i}\right) \qquad [2]$$

Ley de Rittinger (12),

siendo K_R, contantes de Rittinger, valor experimental característico de cada sustancia d_f y d_i diámetros final e inicial medio del sólido.

La ley de Rittinger puede expresarse como "la energía necesaria para efectuar una cierta reducción de tamaño es proporcional al incremento de superficie" (la superficie por unidad de masa es proporcional a $1/D$).

Para $n = -1$ también por integración de (1) obtenemos:

$$E = K_K \cdot \ln \frac{d_i}{d_f} \qquad [3]$$

Ley de Kick (13),

siendo K_K, constante de Kick, valor experimental característico de cada sustancia. O sea, "la energía requerida para una cierta reducción de tamaño es proporcional a la relación de reducción".

De acuerdo a la Ley de Kick, igual consumo de potencia tendremos para pasar del tamaño 8 mm a 4 mm que de 4 mm a 2 mm.

Ambas leyes aplicadas al mismo caso conducen a valores discordantes. La Ley de Rittinger aparece como más satisfactoria en molienda fina, donde el incremento de superficie es importante. Por el contrario, la expresión de Kick se aplica con mejores resultados a la molienda grosera.

Recientemente (11) Bond y colaboradores han presentado una solución intermedia, a la que llegaríamos tomando $n = -3/2$

$$E = 2K_b\left[\frac{1}{d_F}\right]^{1/2}\left[1 - \frac{1}{q^{1/2}}\right]$$

$$= E_i\left[\frac{100}{d_F}\right]^{1/2}\left[1 - \frac{1}{q^{1/2}}\right] \qquad [4]$$

Ley de Bond,

siendo $q = d_i/d_f$, relación de reducción; E_i = trabajo índice; K_b = constante de Bond = $5\,E_i$.

E_i, trabajo índice, se define como el trabajo necesario para reducir el tamaño de la partícula desde un tamaño infinito hasta el valor de 100 micrones ($q = \infty$). Valores de E_i para diversos materiales pueden obtenerse de los trabajos de Bond y algunos se indican en el Cuadro 32.II.

31.5. DISTRIBUCION DE TAMAÑOS EN EL PRODUCTO DE LA MOLIENDA

El producto resultante de una molienda no es uniforme en tamaño, por el contrario, presenta una distribución amplia que depende de la mayor o menor homogeneidad de la alimentación y del tipo de equipo utilizado.

Es evidente la conveniencia de encontrar una manera práctica y útil de medir y representar dicha distribución de tamaños.

Las técnicas en uso para tal fin utilizan el tamizado para las partículas mayores y el distinto comportamiento en la sedimentación para las más finas. Existen, asimismo, otros métodos, como ser, medidas de porosidades de lechos estáticos, absorción de luz por suspensiones, adsorción de gases en las superficies sólidas, velocidad de disolución en determinados solventes, observación directa al microscopio, etc., que dan valores más seguros cuando se aplican a las fracciones más finas, pero que presentan el inconveniente de ser de tediosa aplicación y requerir aparatos especiales (14).

Con los datos obtenidos en el análisis granulométrico del producto de una molienda, se suelen construir gráficos de distinto tipo que pretenden visualizar adecuadamente la correspondiente distribución de tamaño (15).

Los gráficos de tipo "acumulativo" representan en escalas uniformes el porcentaje acumulado de material *versus* la dimensión o diámetro medio asignado a las partículas.

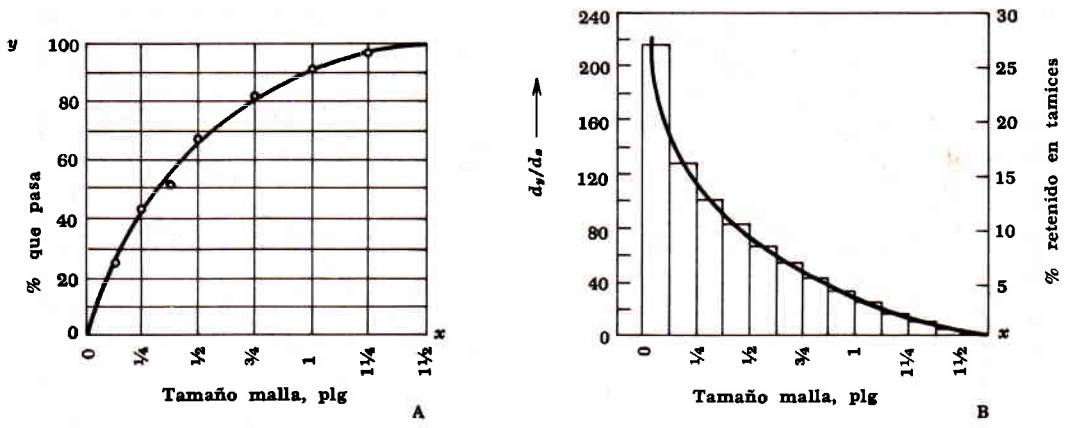


FIG. 31.3. Análisis granulométrico. Molienda fina de piedra caliza con molino a martillos, 1000 rpm (72). A, curva acumulativa; B, curva no acumulativa.

A partir de estos diagramas, por diferenciación gráfica, se pueden obtener los diagramas "no acumulativos" o diferenciales, en donde aparece el porcentaje de material mayor (retenido) o menor (que pasó) que determinado tamaño, *versus* la dimensión media asignada a dicha fracción (72) (Fig. 31.3).

Estos diagramas presentan formas características para los productos de determinados equipos, como es de esperar en razón de su distinta acción. Así, en aquellos equipos que realizan una clasificación de tamaños (piso cribado, abertura entre rodillos o mandíbulas, corrientes de aire) aparece un segundo máximo y la curva obtenida es en realidad la suma de dos, como se señala con la línea punteada en el ejemplo de un molino a mandíbulas (Fig. 32.4). La parte de los finos muestra una distribución de tipo hiperbólico, indicando que ellos pasaron a través del equipo sin haber sido clasificados, en tanto la fracción de los gruesos sufrió un proceso discriminatorio que lleva a una curva de tipo gaussiano con evidente preponderancia de cierto intervalo (pico) y disminución hacia ambos extremos. Esta curva es típica de los equipos a mandíbulas, conos giratorios y molinos a discos (Fig. 32.5).

Tanto los gráficos acumulativos como los diferenciales pueden ser presentados en escalas semilogarítmicas.

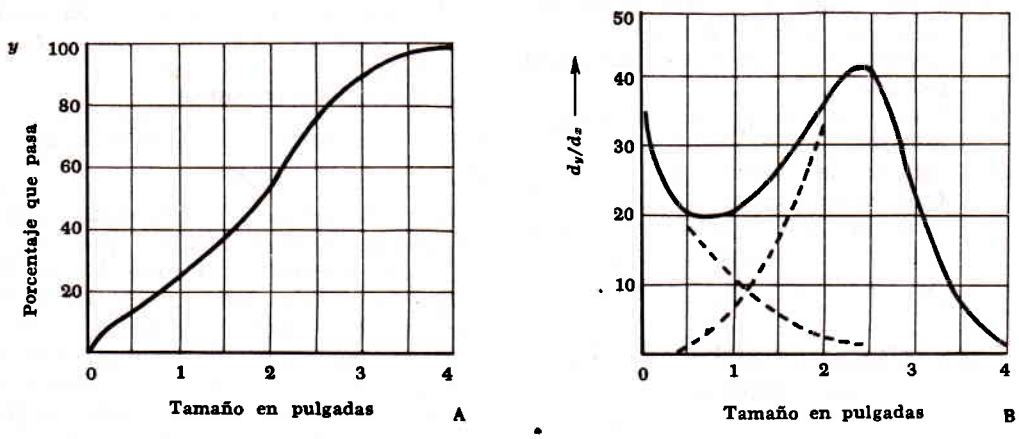


FIG. 31.4. Análisis granulométrico. Molienda de piedra caliza en molino a mandíbulas (72). A, curva acumulativa; B, curva no acumulativa.

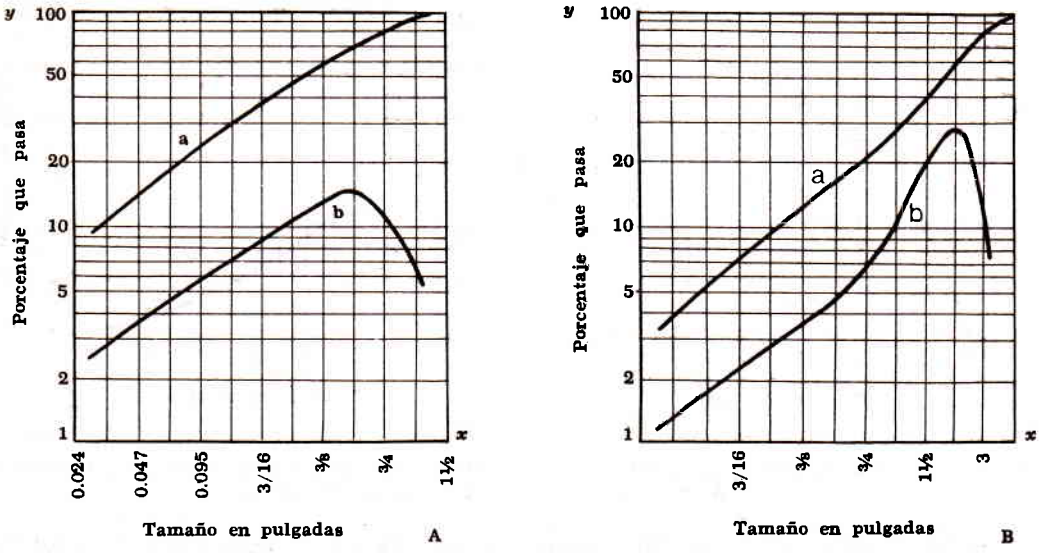


FIG. 31.5. Representación del análisis granulométrico en escala logarítmica (72). A, molienda con molino a martillos; B, con molino a mandíbulas. Curva *a*, acumulativa; curva *b*, no acumulativa.

Los trazos correspondientes a casi el 80% del material, en ambas curvas, son rectas con ecuaciones del tipo

$$w\% = A \cdot D_t^n + C \quad \text{curva } a$$

$$w = K \cdot D_t^n \quad \text{curva } b$$

Siendo A y n constantes independientes del juego de tamices utilizados.

$K = A(r^n - 1)$, constante que depende del juego de tamices utilizado;
r = característica de la serie de tamices utilizados; para la serie Tyler = 2½;
$w\%$ = porcentaje de material acumulado, retenido;
w = peso o fracción en peso de material retenido;
D_t = tamaño de apertura que retuvo la fracción en cuestión;
n = constante que depende del material procesado, del equipo utilizado y de las condiciones de la operación.

31.6. CARACTERISTICAS DEL MATERIAL

Las características del material a procesar afectan en mucho a la operación y constituyen una guía insustituible en la elección del equipo a utilizar. Una lista clasificada por orden de importancia es la que sigue:

— Propiedades abrasivas.
— Resistencia a la ruptura.
— Friabilidad.
— Estructura.
— Coeficiente de fricción.
— Contenido en humedad.
— Contenido en grasas y aceites.
— Tendencia en adherirse, empastarse.
— Inflamabilidad, toxicidad, carácter explosivo.
— Posibilidad de deterioro y contaminación por oxidación o temperatura elevada.
— Propiedades corrosivas.

Vamos a considerar brevemente cada uno de los factores anteriores:

Propiedades abrasivas: El desgaste del equipo, además de contaminar el producto, es una parte sustancial del costo de una molienda. Ese desgaste está en relación directa a la dureza del material a procesar, de donde resulta la importancia de estudiar tal característica que, de ser alta, va a eliminar determinados equipos de entre todos los posibles. Una primera orientación la brinda indudablemente la posición del material con respecto a la escala de durezas de Mohr

CUADRO 31.I. ESCALA DE DUREZAS DE MOHS*

1o. Talco	6o. Feldespato
2o. Yeso	7o. Cuarzo
3o. Calcita	8o. Topacio
4o. Fluorita	9o. Carborúndum
5o. Apatita	10. Diamante

* 1° al 3°: materiales blandos;
4° al 6°: materiales de dureza intermedia;
7° al 10°: materiales duros.

(Cuadro 32.1). En general a mayor dureza, mayor dificultad de molienda y necesidad de recubrir las partes móviles del equipo con materiales especialmente resistentes a la abrasión (16, 17, 18).

Se han propuesto diversos aparatos y métodos que permiten medir el carácter abrasivo de los materiales de acuerdo al desgaste que producen en condiciones fijadas. Se asigna a los materiales de acuerdo a los resultados de tales ensayos un "índice de abrasión" y se conocen gráficos que nos permiten obtener, de acuerdo a los valores de tales índices, el desgaste presumible de las partes vitales de nuestro equipo. Estaremos así en condiciones de calcular la vida útil de tales partes antes de su reemplazo y con ello obtener el costo de la operación (Cuadro 31.II y Fig. 31.6) (19, 20, 21).

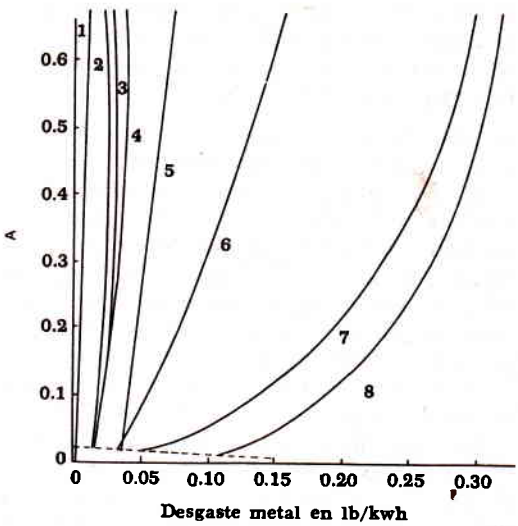


FIG. 31.6. Desgaste de partes metálicas de molinos en función del índice de abrasión (19). A_i = índice de abrasión; 1, molino a bolas, molienda seca, desgaste de la superficie interna del tambor; 2, molino a bolas, molienda húmeda, desgaste de la superficie interna del tambor; 3, molino a barras, molienda húmeda, desgaste en superficie interna del tambor; 4, molinos a bolas, molienda seca, desgaste en las bolas; 5, molino giratorio, desgaste de carcaza; 6, molino a rodillos y anillo, desgaste en anillo; 7, moino a bolas, molienda rúmeda, desgaste en las bolas; 8, molino a barras, molienda húmeda, desgaste en barras.

CUADRO 31.II. VALORES DE TRABAJO INDICE E INDICES DE PROMEDIOS DE ABRASION* (19)

Material	Peso específico	Tamaño producto en micrones	Indice abrasión A_i	Trabajo índice E_i
Dolomita	2.7		0.0160	
Pizarra	2.62	11.700	0.0209	9.9
Piedra caliza	2.7	12.830	0.0238	12.7
Clinker de cemento	3.15	13.070	0.0713	13.5
Magnesita	3.0		0.0783	
Sulfuros pesados	3.56	12.000	0.1284	11.4
Mineral de cobre	2.95	12.700	0.1472	11.7
Hematita	4.17	13.450	0.1647	8.5
Magnetita	3.7		0.2217	13.0
Grava	2.68	12.950	0.2879	15.4
Granito	2.72	14.630	0.3880	16.6
Taconita	3.37		0.6237	16.3
Cuarsita	2.7		0.7751	17.4
Alúmina	3.9	15.800	0.8911	17.5

* 80% del material pasa el tamaño medio indicado.

Se ve claro que el desgaste depende, asimismo, del tipo de acción del equipo, de la velocidad de alimentación y de las condiciones operativas (22, 23, 24).

Resistencia a la ruptura: A mayor resistencia, mayor potencia necesaria para una cierta reducción de tamaño. Se conocen varios ensayos experimentales que tratan de reproducir en escala pequeña el accionar del molino. Para molienda gruesa se prefieren métodos por impacto, que miden la reducción de tamaño lograda con la entrega de una cierta cantidad de energía. El problema en tales experiencias es medir con seguridad las pérdidas de energía (25, 26).

Para molienda fina se recurre a la utilización de modelos a bolas o barras, midiendo el número de revoluciones necesarias para obtener un producto de tamaño como el requerido. Los resultados no son del todo satisfactorios y procedimientos diversos conducen a diferencias apreciables (20%) (27, 28, 29, 30).

Hasta el momento ninguno de los ensayos propuestos ha sido aceptado como norma segura y general.

Friabilidad: La tendencia a la fractura según determinados planos de clivaje, característicos de cada material va variando con la reducción de tamaño. En general, la potencia necesaria aumenta mucho con la disminución de tamaño. La disminución de temperatura favorece la operación (trabajo con hielo seco, nitrógeno líquido).

Estructura: Afecta en mucho al tipo de equipo a utilizar ya que puede exigir preponderancia de un tipo de acción moliente. Por ejemplo, los materiales fibrosos llevan a equipos con esfuerzos cortantes, en tanto los cristales exigen equipos actuando por impacto o compresión.

Coeficiente de fricción: Bajos coeficientes de fricción dificultan la molienda, ya que el material se comporta como si estuviera "lubricado" y resiste la aplicación de presiones al deslizarse según determinados planos.

Contenido en humedad: Los materiales granulares fluyen con gran dificultad y tienden a empastarse cuando el contenido de humedad está entre un 5 a un 50%. Una molienda en tales condiciones es imposible. Es por ello que cada material debe ser ensayado, ya que no puede predecirse cómo irá cambiando su comportamiento al variar su tenor de agua. Por ejemplo, el yeso, con un contenido de 1% de agua, no puede molerse fácilmente, en tanto con un 2 a 5%, ya se rompe con extrema facilidad dando un producto extremadamente fino. Otros productos, como el cacao, pueden licuarse, por sus características higroscópicas y a menos que se tomen precauciones (atmósferas determinadas), cuando se trabaje con ellos el equipo terminará por empastarse.

El agua de cristalización de ciertos materiales puede llegar a perderse si el calor desarrollado en la operación no es convenientemente disipado (37).

Contenido en grasas y aceites: Ciertos materiales, cacao, nueces, semillas oleaginosas, con un alto contenido en grasas o aceites exigen trabajar a temperaturas muy bajas que transforman el producto en uno altamente friable. De no ser así el equipo no podrá funcionar por empastamiento (36).

Tendencia a la adherencia: Algunos materiales presentan una tendencia natural de adherirse y formar aglomerados, en especial en las zonas estanco del equipo. Como consecuencia se producen taponamientos y deterioro del material. Se buscará seleccionar equipos con fácil acceso a su interior para la limpieza periódica del mismo. Aquella tendencia, en ocasiones, también puede anularse con una baja temperatura de operación.

Inflamabilidad, toxicidad, carácter explosivo: Productos como almidones, azúcares, harinas etc., son peligrosos por su tendencia combustible. Cuando se deba manipular un agente combustible y uno oxidante, es necesario tomar precauciones especiales y ver de que en el equipo no se almacenen presiones (paredes no rígidas). Asimismo, la alimentación deberá pasar antes de su ingreso al molino por sistemas de detección y eliminación de trozos de metal (trampas magnéticas). La electricidad estática también deberá controlarse y la lubricación se hará mediante siliconas no combustibles y en casos extremos se podrán elegir equipos con compartimentos de molienda herméticos y atmósferas inertes.

Si se espera la producción de vapores tóxicos, se deberá instruir adecuadamente al personal en las técnicas de seguridad a adoptarse. Los equipos deberán contar con siste-

mas de ciclones que impidan el escape a la atmósfera de tales polvos (31, 32, 33, 34, 35).

Influencia de la temperatura: Todo proceso de molienda en razón de su baja eficiencia energética, conduce a un apreciable desprendimiento de calor. Ese calor, por la robustez de los equipos que dificulta las pérdidas por radiación, aparecerá en el aire que atraviesa el equipo o en el producto molido.

Como expresión aproximada para calcular los efectos térmicos en el material molido puede utilizarse la siguiente (38):

$$2\,546.4\ P = \Delta T\ (W\ C_m - 60\ V \cdot C_a) - Q_r$$

siendo·

P = potencia del motor en Hp,
ΔT = aumento de temperatura del material en °F,
W = masa del material alimentado al equipo en lb/h,
C_m = calor específico del material en Btu/lb · °F,
C_a = calor específico del aire, valor medio 0.0183 Btu/pie³ · °F,
V = volumen del aire que pasa a través del equipo pie³/min,
Q_r = pérdidas por radiación, fricciones, transmisiones, Btu/h.

Estos efectos térmicos aumentan con la reducción de tamaño exigida por el consiguiente incremento de potencia necesaria. Como norma general, atendiendo al punto de fusión del material, si éste es superior a los 100°C no habrá problemas serios por la elevación de temperaturas. Si por el contrario, aquel punto de fusión está por debajo de los 100°C podrán presentarse dos tipos de dificutades. Primero, el ablandamiento del material podrá llevar a obturaciones en la salida del producto y segundo y, más grave, si el material es termosensible, podrá deteriorarse, en especial, cuando el tiempo de permanencia dentro del equipo sea grande. En la práctica estos inconvenientes se complican si el producto debe llevarse por debajo de malla 50.

Una primera solución es buscar equipos que puedan ser convenientemente refrigerados a través de camisas en toda la zona de molienda. Esto no siempre es posible, ya que los equipos, en general, tienen poca área de intercamio en dicha zona y los coeficientes de transferencia son bajos. Otra solución es proveer de entradas de aire muy bien distribuidas y hacerlo circular intensamente por el equipo.

Este último recurso tiene la ventaja adicional de permitir una clasificación del producto mejorando su granulometría y aumentando la eficiencia del equipo, al eliminar rápidamente los finos de la zona de molienda.

El aire utilizado puede refrigerarse y de ser necesario deshumidificarlo para evitar problemas de condensación de vapores por enfriamiento.

Todo esto supone costos adicionales que deberán ser calculados de manera de poder balancear todas las posibilidades y elegir la menos onerosa.

Aquellos equipos que utilizan fluidos a presión como agente moliente son ideales para trabajar con materiales termosensibles, ya que la violenta expansión que experimenta el fluido provoca un enfriamiento intenso.

En casos extremos se puede recurrir al enfriamiento de la alimentación, lo que puede hacerse con nieve carbónica o nitrógeno líquido, recursos ambos costosos y por ello utilizados raramente.

En todos los casos en que se presuma un problema de temperaturas, es ineludible recurrir a determinaciones de laboratorio o planta piloto para hallar el valor de temperatura que no debe ser sobrepasado sin riesgo de deterioro. Ese valor fijará el tipo de equipo que podrá utilizarse y los recaudos que habrá que tomar para no exceder ese punto crítico. En todas estas consideraciones de tipo económico se deberá comenzar por controlar si la reducción de tamaño exigida no puede disminuirse sin menoscabo del producto. En muchos casos bastará con bajar la disminución requerida para colocarnos en una zona de trabajo sin problemas y llevar los costos a valores aceptables (36, 38).

Procesos corrosivos: Muchos materiales pueden dar lugar a corrosiones, a veces por desarrollar efectos electrolíticos con el metal que constituye el molino, con gran deterioro de éste y contaminaciones indeseables. En ocasiones se recurre al revestimiento de las partes en contacto con el material a moler, con gomas resistentes a tales acciones. El uso de aceros inoxidables, resistentes a la corrosión, es ineludible en la molienda de materiales farmacéuticos. Un equipo debe tener sus partes vitales recubiertas con aleaciones especiales (aceros al manganeso, 11 a 13%;

al cromo, 2%; al molibdeno, 2%; con agregados de níquel) y sometidas previamente a tratamientos térmicos. Esas aleaciones presentan alta resistencia a la abrasión unida a una alta tenacidad y resistencia a la compresión (27, 28, 29, 30).

31.7. CLASIFICACION DE LOS EQUIPOS

Los equipos disponibles son numerosos y difieren no sólo en el tipo de acción predominante (compresión, impacto, corte, abrasión), sino en el tamaño y en detalles de diseño para asegurar determinadas ventajas. Las razones para tal profusión de modelos reside evidentemente en la gran variedad de productos que la industria suele someter a esta operación y en la falta de una teoría muy bien establecida que permita el diseño de equipos sobre principios generales (58, 70, 74).

La clasificación usual de los equipos de reducción de tamaño, se hace sobre la base de considerar el tamaño de la alimentación y del producto final de la operación. Se habla así de molienda grosera o trituración, molienda intermedia, molienda fina y molienda superfina o ultrafina. Dentro de cada categoría se puede contemplar la posibilidad de subdivisiones, moliendas primarias o secundarias. Atendiendo a la dureza del material a procesar, al régimen de trabajo continuo o discontinuo, al tipo de operación por vía seca o húmeda caben también otras subdivisiones. Son numerosos los modelos que pueden ser considerados dentro de dos o más de tales categorías. Numerosos fabricantes ofrecen un mismo modelo en diferentes versiones de tamaño para adecuarlos a distintas gamas de reducciones. En el Cuadro 31.III se presenta un esquema de clasificación en base a lo anterior y luego se dan características e ilustraciones de los modelos más difundidos (39. 40).

Molienda Grosera. Trituración. Se trata de un proceso que exige equipos robustos, capaces de tomar materiales con dimensiones superiores a 10 cm y hasta 120/150 cm (minas-canteras) con capacidades que alcanzan 800/1 000 ton/h, dando productos con reducciones de tamaño del orden de 3/1

CUADRO 31.III. SELECCION DE UN EQUIPO DE MOLIENDA*

Trituración	Tamaño de alimentación	Tamaño del producto	Reducción de tamaño	Tipo de operación	Tipo de material	Modelo de equipo
Primária	150/10	50/2	3/1–4/1	Seca	Duros	1–2–3–
Secundaria	10/4	2/0.5	hasta 10/1	Seca	*D/B*	1–2–3–4–
Molienda intermedia						
Primaria	5/2	0.5/0.1	10/1	*S/H*	*D/B*	4–5–6–7–8–9–10
Secundaria	2/0.5	0.1/0.01	30/1	*S/H*	*D/B*	4–5–6–7–8–9–10
Molienda fina	0.5/0.2	0.01/0.001 −malla 200	50/1	*S/H*	*D/B*	7–8–9–10–11
Molienda ultrafina	0.002	0.01 micrón	200/1 o más	*S/H*	*D/B*	11–12–13–

* Las medidas van expresadas en cm. *S* = Molienda en régimen seco; *H* = molienda en régimen húmedo; *D* = materiales duros, *B* = materiales blandos.
Modelos: 1, trituradoras a mandíbulas; 2, trituradoras a cono giratorio; 3, trituradoras a rodillos; 4, molinos a martillos; 5, molinos autógenos; 6, molinos a rodamiento de bolas o rodillos; 7, molinos a discos; 8, molinos a bolas; 9, molinos a barras; 10, molinos a comportamientos; 11, molinos a fluidos a presión; 12, molinos coloidales; 13, molinos vibracionales.

hasta 10/1, lo que depende de la dureza del material.

Molienda Intermedia. El producto de una trituración, por lo general, alimenta a un equipo de molienda intermedia. Los modelos más difundidos son los molinos a martillos y en ocasiones (tortas de filtros, productos de centrifugados, aglomerados) se combina a la acción de molienda una operación de secado y/o mezclado. La reducción de tamaño es importante pudiendo llegar a valores de 30/1. Para las fracciones menores ya hay que atender a la posibilidad de deterioro por elevación de temperatura. De ser posible por el uso posterior del producto final, se puede recurrir a molienda por vía húmeda.

Molienda Fina y Ultrafina. Ya son necesarios equipos con altas velocidades periféricas con capacidades por HP entregado bastante altas. En general operan en régimen discontinuo para materiales no muy abrasivos y suministran productos que llegan a pasar por malla 325 (44 micrones) y para algunos materiales más blandos hasta tamaños de 1 a 4 micrones. Pueden trabajar en vía húmeda y en ocasiones se utilizan para preparar dispersiones de tipo coloidal.

31.8. EQUIPOS

A. Trituradoras a Mandíbulas

Estas quebrantadoras actúan comprimiendo el material entre dos mandíbulas, una fija y la otra móvil, recubiertas con un manto de aleación sumamente resistente a la abrasión. La mandíbula móvil puede estar pivoteada arriba (modelo Blake) o abajo (modelo Dodge) y se acerca a la fija por acción de un excéntrico. Cuando la mandíbula se abre por arriba, la boca de descarga inferior es constante, por lo que el producto de la molienda es más uniforme en tamaño que en el caso del modelo Blake. Esa misma disposición presenta la desventaja de un más fácil atascamiento. Es por ello que otros modelos buscan de combinar la acción de los dos mecanismos, de tal modo que en una revolución del eje se obtienen dos esfuerzos trituradores, una vez arriba y enseguida abajo. En estos equipos es importante buscar de uniformar la alimentación, eliminando los finos que actúan como "colchón" protector de las partículas mayores (Figs. 31.7 y 31.8).

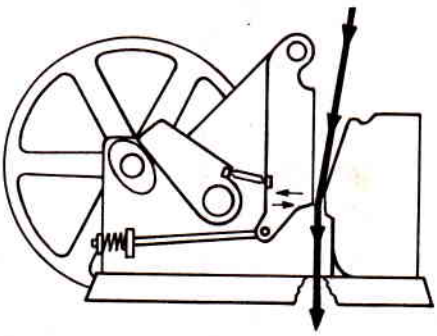


FIG. 31.7. Esquema de una trituradora a mandíbulas.

Con velocidades comprendidas entre 200 a 700 aberturas por minuto, su capacidad es variable según el tamaño del equipo, pudiendo alcanzar 1 000 ton/h con consumos de potencia de hasta 100 HP (41, 42, 43, 44, 45).

B. Quebrantadoras Giratorias

Son equipos de eje vertical, con un cabezal cónico como elemento moliente, que acciona por un excéntrico giratorio dentro de una carcaza también cónica, pero invertida. Al acercarse a la pared rígida, el cono giratorio comprime a la alimentación que llega desde arriba, y la tritura, permitiendo su descarga por la parte inferior de la carcaza sólo cuando ha alcanzado el tamaño requerido (rejilla clasificadora). Tanto el cono como la carcaza se recubren con materiales resistentes a la abrasión, fácilmente reemplazables.

La distancia entre cono y carcaza puede regularse desplazando el cono a lo largo de su eje con lo que variará la dimensión media del producto descargado. El accionar del

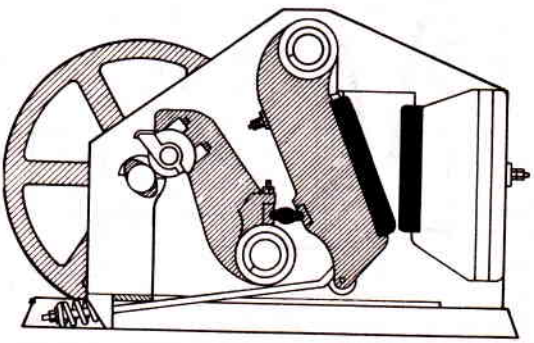


FIG. 31.8. Quebrantadora a mandíbulas tipo Blake.

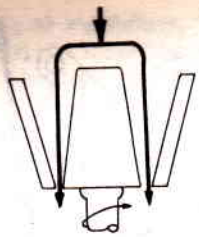


FIG. 31.9. Esquema de una trituradora giratoria.

cono es continuo ya que en todo momento actúa comprimiendo material. Esto constituye una ventaja respecto a los modelos anteriores ya que supone un menor consumo de potencia.

La velocidad de giro está comprendida entre 100 a 500 rpm con capacidades de hasta 3 500 ton/h. El costo de estos equipos es mayor que el de las trituradoras a mandíbulas por lo que se justifica su elección si la capacidad requerida es alta. Se ofrecen en tamaños diversos que cubren desde la molienda grosera a la intermedia (41, 42, 43) (Figs. 31.9, 31.10 y 31.11).

C. Trituradora a Rodillos

Pueden encontrarse modelos con dos o con un rodillo horizontal. En el caso de dos rodillos suelen ser lisos, girando en sentidos opuestos, con una luz graduable entre ellos, por donde es tomada la alimentación para su trituración por compresión. Dos poderosos elásticos son responsables de mantener la abertura entre rodillos y sólo ceden cuando un cuerpo extraño pueda provocar daños en

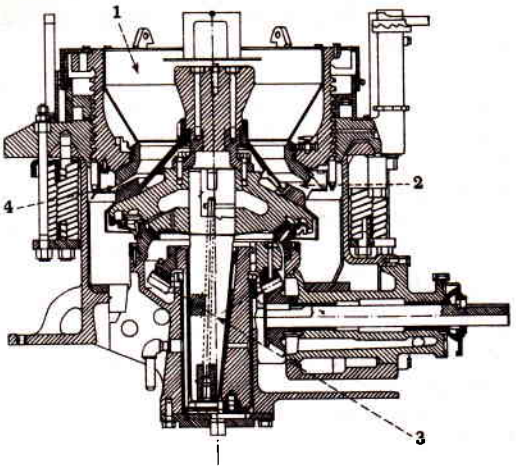


FIG. 31.11. Molino a cono giratorio y carcaza fija (76). 1, alimentación; 2, abertura máxima entre cono y carcaza molientes; 3, excéntrico; 4, abertura mínima entre cono y carcaza..

la superficie de los cilindros. Tal superficie, como de costumbre, está recubierta de aleaciones altamente resistentes a los efectos abrasivos. El tamaño de la alimentación fija el diámetro de los rodillos y la abertura entre ellos. La longitud varía entre 0.30 a 1.20 m y su velocidad de rotación está entre 50 y 300 rpm con capacidades variables con la longitud y diámetro de rodillos (Fig. 31.12). Los modelos a un solo rodillo se utilizan para molienda grosera primaria y en ellos la superficie del rodillo es corrugada o bien con dientes curvos o piramidales. El rodillo gira en contra de una carcaza fija de contorno curvo y superficie también corrugada. Para obtener efectos cortantes, se colocan sobre el rodillo discos dentados que cortan con efecto de serrucho a materiales blandos, en tiras o láminas. En todos los casos, el tiempo de residencia dentro del equipo es corto, con relaciones de reducción no muy grandes (41, 42, 43).

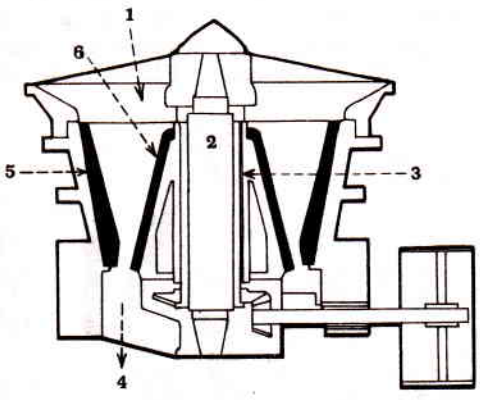


FIG. 31.10. Quebrantadora giratoria. 1, alimentación; 2, eje; 3, excéntrico; 4, descarga; 5, carcaza fija; 6, mandíbula móvil.

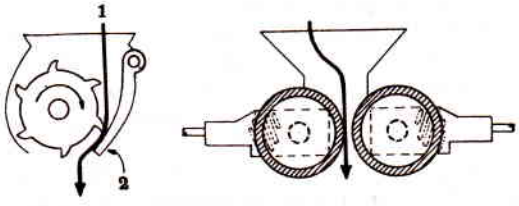


FIG. 31.12. Esquema de trituradoras a rodillos. Izquierda, con un rodillo: 1, alimentación; 2, yunque ajustable. Derecha, con dos rodillos.

D. Molinos a Martillos

Equipos aptos para materiales no muy abrasivos (70), por el gran desgaste que pueden sufrir sus partes, constan de un rotor a eje horizontal que lleva una serie de martillos pivoteados o colgantes que, al hacer girar a aquél, toman la posición extendida. La alimentación cae a la cámara de giro y es golpeada por tales martillos, siendo arrojada contra la pared que actúa como carcaza rompedora. Cuando el material alcanza el tamaño requerido es descargado a través de un emparrillado que constituye el piso de la cámara que contiene el rotor. Mientras tanto, sufre la acción repetida de los golpes de los martillos, golpes contra la carcaza y rozamiento en la luz entre martillo y carcaza. Por ello, el tamaño de la descarga puede controlarse modificando la abertura de la parrilla, o bien la longitud de los martillos con lo que se varía la luz entre éstos y la pared.

Ciertos modelos llevan varios rotores montados sobre un mismo eje, en tanto los martillos pueden ser de punta roma o afilada (efectos cortantes).

Estos equipos son probablemente los más difundidos y se ofrecen en modelos muy variados que cubren desde la molienda grosera (impactor) hasta la fina (Figs. 31.13, 31.14, y 31.15). Dan para una sola pasada o etapa a través del equipo, una muy alta reducción de tamaño, con gran proporción de finos. La eliminación de la parrilla inferior, descarga abierta ayuda a disminuir la cantidad de finos en el producto de la molienda.

Admiten materiales fibrosos si se utilizan martillos con bordes cortantes, pero no pueden trabajarse materiales con tendencia a adherirse o empastarse.

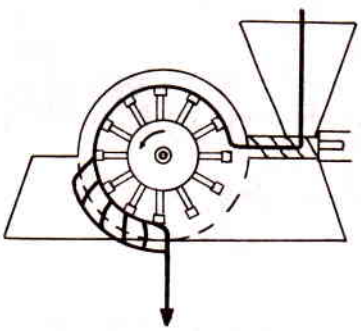


FIG. 31.13. Molino a martillos, de alta velocidad (esquema).

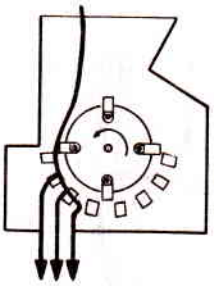


FIG. 31.14. Esquema de un molino a martillos, de baja velocidad.

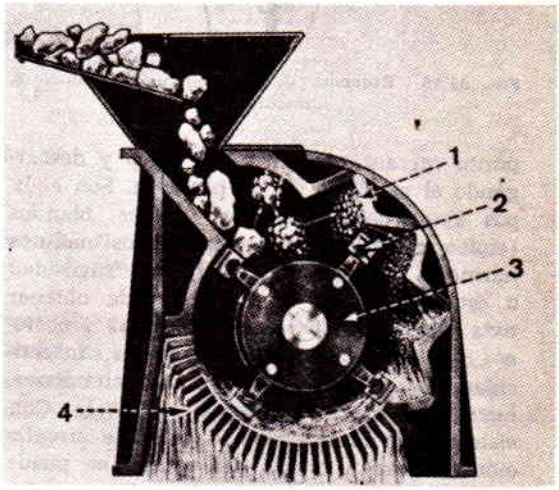


FIG. 31.15. Corte vertical de un molino a martillos (75). 1, placa desintegradora; 2, martillos; 3, disco giratorio; 4, salida con rejilla clasificadora.

La velocidad de rotación es grande y en los modelos más chicos puede llegar a 3 000 rpm con capacidades desde 0.1 a 15 ton/h, operando con tiempos de residencia relativamente cortos. Algunos modelos se ofrecen con sistemas de clasificación a corrientes de aire circulando a través de la cámara de molienda para arrastrar las fracciones menores (41-50).

E. Molino a Discos

Actúan fundamentalmente por rozamiento del material entre dos discos que pueden rotar ambos o bien uno solo. Sus superficies generalmente son corrugadas, con estrías o con dientes. El eje de rotación es horizontal y la claridad entre discos es ajustable, entrando la alimentación por un

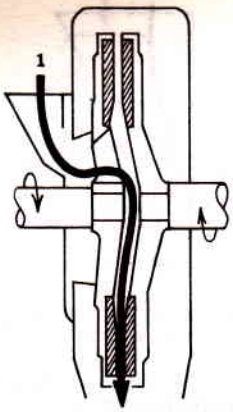


FIG. 31.16. Esquema de un molino a discos. 1, alimentación.

punto cercano al centro del disco y descargando el producto por la periferia. Son equipos aptos para productos friables, blandos (típico molino de cereales en los molinos harineros) y variando el tipo de rugosidad o estriado de los discos se puede obtener toda una gama de tamaños, formas y acciones en materiales diversos (ceras, insecticidas, talco, cereales, maderas, almidones, huesos, pescados, pigmentos, etc.). Con sistemas de clasificación a base de circulación de aire a través del equipo se puede realizar una gran reducción de tamaño, dando productos uniformes, hasta 20 micrones. Los discos se pueden refrigerar si hiciera falta (materiales termosensibles).

Estos equipos operan a altas velocidades, 1 000 a 7 000 rpm con capacidades variables, desde 100 kg/h hasta 10 ton/h y consumos de potencia altos, dependiendo del tipo de material a moler, reducción a efectuar y capacidad requerida (entre 5 a 150 HP/tonelada de producto). La alimentación debe ser muy homogénea en tamaño (52, 53). (Figs. 31.16, 31.17 y 31.18).

F. Molinos a Rodillos Pendulares y Corona

En estos equipos el material es reducido por compresión entre un elemento móvil, bolas pesadas o rodillos y una superficie fija, corona o anillo, sobre la que aquéllos ruedan de continuo. Los elementos móviles ejercen presión sobre la corona trituradora por efecto de la fuerza centrífuga, tal es el caso de las bolas o rodillos pendulares, o bien por la acción de fuertes resortes que los comprimen, como sucede con los rodillos fijos. Aletas rascadoras llevan de continuo el material a la zona de molienda y recién es descargado cuando puede pasar a través de una malla clasificadora o cuando lo arrastra una corriente de aire que pasa por el equipo hacia ciclones colectores. Las fracciones mayores son recirculadas, con lo que se consigue un producto muy uniforme en tamaño. Se pueden obtener productos que en un 99% pasen a través de malla 200. Con capacidades variables, de 5 a 50 ton/h, según el material a moler y reducción a

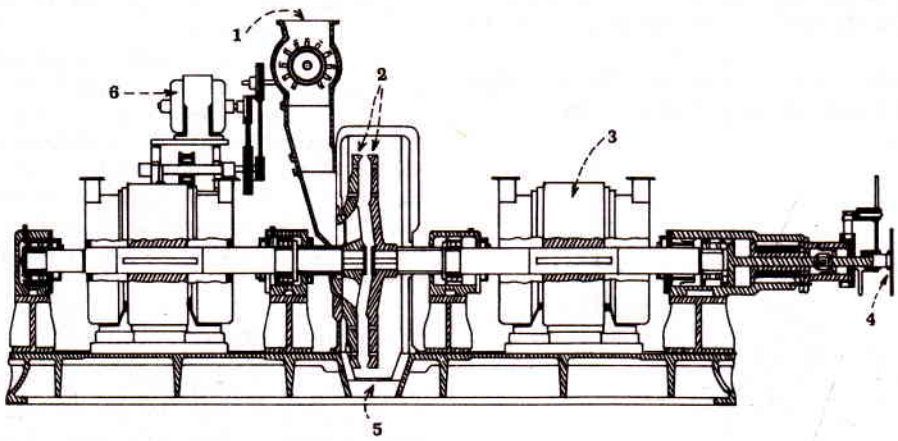


FIG. 31.17. Molino a discos (107). 1, entrada de alimentación; 2, discos de molienda (las placas de molienda se han desmontado); 3, motor impulsor; 4, volante de mano para ajustar el juego entre las placas de molienda; 5, salida del producto; 6, motor para la alimentación. (*De Chemical Engineer's Handbook por J. H. Perry. Reproducido con autorización de McGraw-Hill Book Co., copyright 1950*).

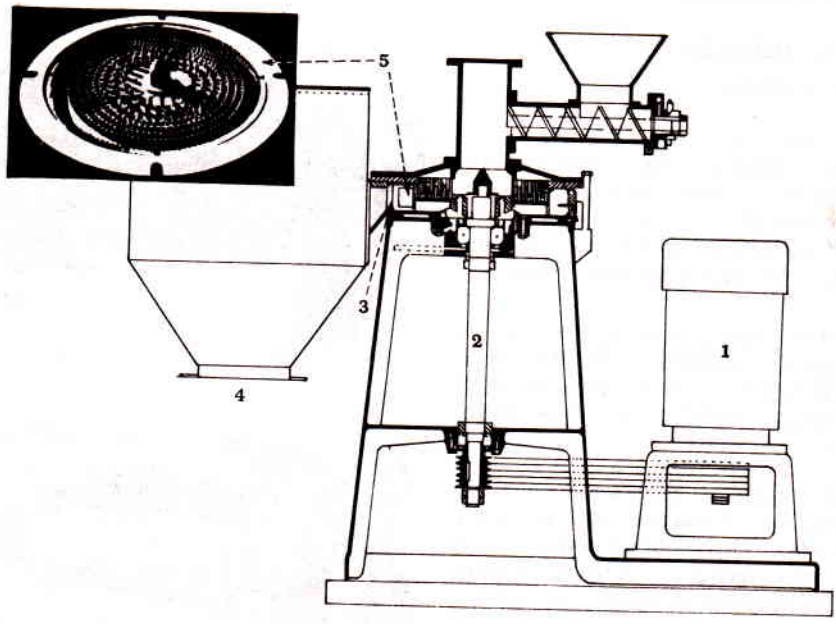


FIG. 31.18. Molino a disco dentado apto para materiales de fácil ruptura y descarga (76). 1, motor; 2, eje; 3, malla; 4, descarga; 5, disco dentado.

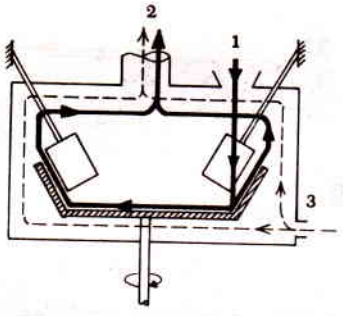


FIG. 31.19. Esquema de un molino a rodillos. 1, alimentación; 2, salida; 3, aire.

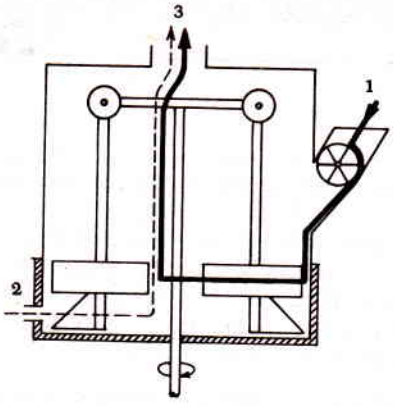


FIG. 31.20. Esquema de otro modelo de molino a rodillos. 1, alimentación, 2, aire; 3, salida.

cumplir, estos equipos pueden combinar a la molienda acciones simultáneas de secado o mezclado con muy bajos tiempos de retención dentro del molino (55, 56) (Figs. 31.19, 31.20 y 31.21).

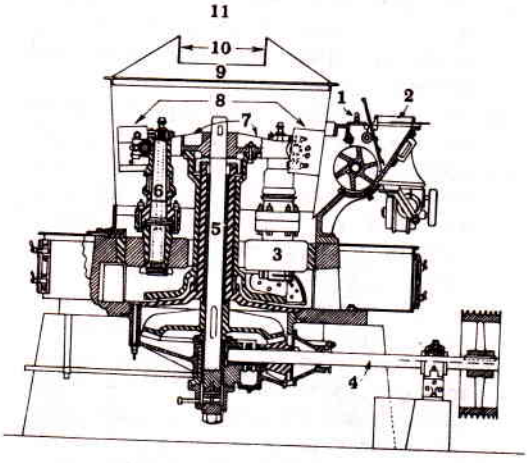


FIG. 31.21. Molino a rodillos que muestra sus piezas principales (107). 1, alimentador automático; 2, entrada de la alimentación; 3, rodillo; 4, eje impulsor; 5, eje principal; 6, muñón; 7, araña; 8, paletas auxiliares; 9, cámara de clasificación; 10, manguito ajustable; 11, salida. (*De Chemical Engineer's Handbook por J. H. Perry. Reproducido con autorización de McGraw-Hill Book Co., copyright 1950.*)

G. Molinos a Bolas, Barras, Compartimientos

Equipos excelentes para molienda intermedia y fina, constan básicamente de una cámara cilíndrica o cónica, que rota con eje horizontal, presentando ambos extremos cerrados para régimen de trabajo discontinuo, o abiertos para régimen continuo de alimentación.

Dentro de la cámara y ocupando casi la mitad del espacio disponible, está el material sólido que constituye el elemento moliente y aquí caben varias posibilidades (Figs. 31.22, 31.23 y 31.24):

— Molinos a bolas metálicas: el elemento moliente lo constituyen bolas de acero u otro material metálico pesado. La cámara, por lo general, de igual longitud que el diámetro está recubierta internamente por materiales especiales, resistentes a la abrasión, con superficies irregulares.

— Molinos a guijarros o piedras: de dimensiones semejantes al caso anterior, acá se utilizan piedras, guijarros o bolas cerámicas, para evitar la contaminación del material con metales provenientes del desgaste de las bolas. Es claro que debe contemplarse la contaminación por sílice y ver si es tolerable y en qué concentraciones. La cámara puede revestirse con materiales cerámicos o gomas duras.

— Molinos a barras: estos equipos presentan una longitud mayor que el diámetro, 7 a 10 m, utilizando como elemento moliente a barras metálicas apenas 5 a 10 cm más cortas que el cilindro o cuerpo del molino, que ocupan casi el 50% del interior.

— Molinos tubulares: en estos modelos, la cámara rotatoria se ha extendido 6 a 7 m de longitud, utilizándose bolas metálicas o cerámicas. A veces dicha cámara está dividda en compartimientos o secciones y en cada sección las bolas contenidas tienen tamaños distintos. La alimentación, casi siempre continua, es tomada primero por bolas mayores y pasa a través de una malla divisoria al segundo compartimiento donde actúan bolas menores. Sucesivamente, a medida que avanza hacia la descarga, las bolas van disminuyendo de diámetro con lo que se consigue una mejor utilización de la energía entregada al molino al disminuir el efecto atenuante de los finos en cada compartimiento (Fig. 31.22).

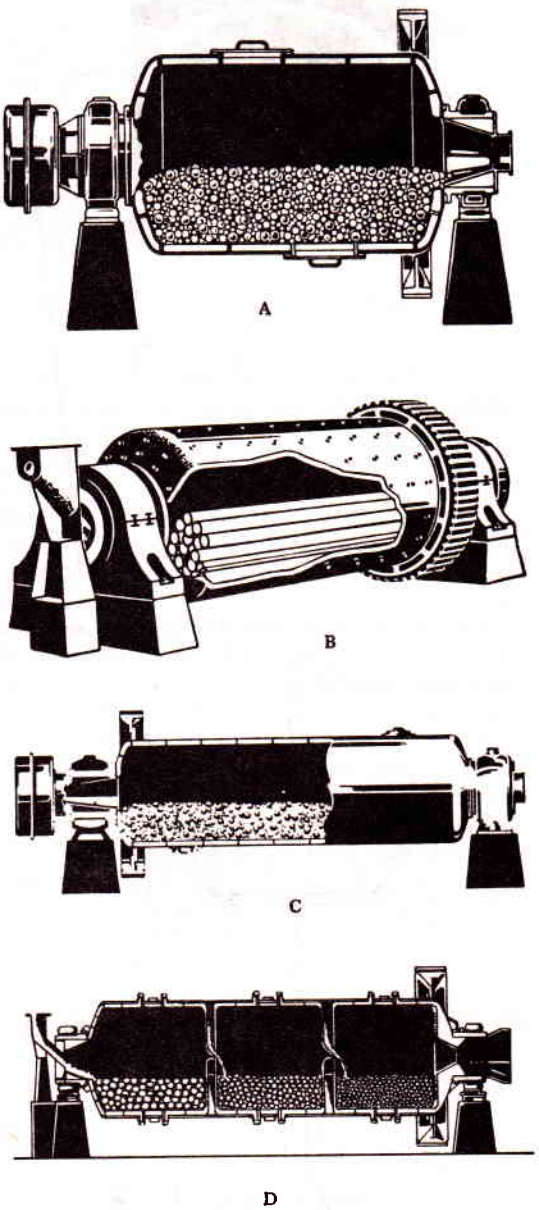


FIG. 31.22. Molinos a bolas, guijarros y barras. A, bolas; B, a barras; C, tubular; D, a compartimientos.

En todos estos molinos rotatorios, que pueden operar en régimen húmedo o seco, el principio operativo es el mismo. El material

es molido por rozamiento al ser tomado entre las piezas sólidas que constituyen el elemento moliente, bolas, piedras o barras, que ruedan por efecto de la rotación del tambor (efecto cascada). En el caso de los molinos a bolas o guijarros, la acción principal es por impacto. Al rotar a su velocidad correcta, el tambor levanta los elementos molientes hasta cierta altura y desde allí los deja caer (efecto catarata) golpeando al sólido a moler. La energía gastada en elevar las bolas es entregada ahora para provocar la ruptura del sólido.

En los molinos a bolas el producto final contiene gran proporción de finos, a no ser que la cámara en su tramo terminal contenga secciones con piso enrejado para permitir la descarga de finos y evitar su excesiva molienda. El consumo de potencia es relativamente alto, pero el costo de capital por unidad de capacidad, es bajo.

Cuando el producto final lo permita, se puede trabajar en régimen húmedo, lo que supone cierta pérdida de capacidad y un aumento en el desgaste de la superficie interna y bolas por efectos corrosivos. Para materiales especiales se puede trabajar con atmósfera inerte o en ambientes estériles y refrigerar el equipo por camisas adecuadas.

La velocidad de rotación del molino es una variable de importancia. Valores bajos llevan a trabajar por rodamiento sin alcanzar a levantar las bolas, en tanto valores excesivos son inconvenientes por provocar centrifugado de la carga, sólido y bolas, que se adhieren a la pared sin despegarse de ella. Se ha definido así un valor crítico de velocidad de rotación que aparece determinado por la expresión:

$$n_c = \frac{54.12}{(R - r)^{1/2}}$$

siendo:

n_c = velocidad crítica en rpm
R, r = radios del tambor y de la bola en pies

Las experiencias aconsejan trabajar con valores de velocidad de rotación entre 50% y 65% del valor crítico.

En cuanto al tamaño de las bolas existe una relación directa con el tamaño de la alimentación y se ha encontrado que el diámetro óptimo es proporcional a la raíz cuadrada del tamaño de la alimentación, siendo el factor de proporcionalidad una característica de cada material. Lógicamente, con el desgaste de las bolas se va reduciendo su tamaño siendo necesario el agregado continuo de nuevas para reemplazarlas, por lo que, al cabo de un tiempo tendremos en el interior toda una gama de tamaños. En cierto modo esto ha sido registrado como beneficioso, ya que las bolas mayores son efectivas con las partículas grandes de la alimentación, en tanto las bolas menores actúan mejor sobre los finos.

El tamaño del producto que resulta de la acción de un molino rotatorio depende de varios factores. Como era de esperar, a más dureza y mayor tamaño de alimentación, menor reducción obtenida en el molino. Aumentar el tiempo de permanencia lleva a un producto más fino y eso puede conseguirse, en los casos de alimentación continua, disminuyendo la velocidad de alimentación, disminuyendo la inclinación del tambor o reemplazando la parrilla de descarga por otra de menor abertura. Al mismo

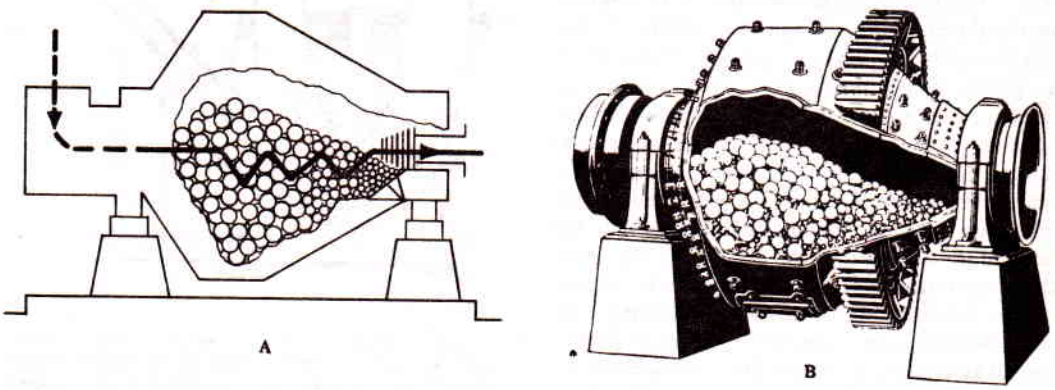


FIG. 31.23. Estructura y funcionamiento de un molino a bolas tipo Hardinge. A, Esquema del molino; B, aspecto físico que muestra asimismo su mecanismo de acción.

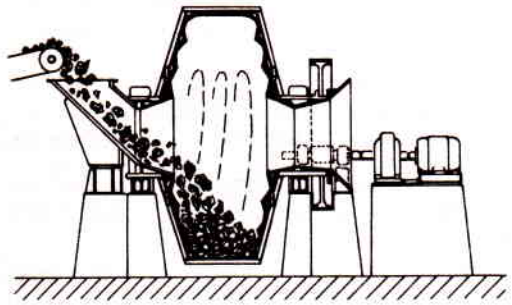


FIG. 31.24. Molino autógeno en el que la molienda es realizada por grandes trozos del material a moler al caer sobre los más pequeños (76).

efecto lleva trabajar con bolas más pesadas o aumentando la velocidad de rotación del molino (53, 54, 57, 59, 60 (Fig. 31.23).

H. Molinos a Fluidos a Presión

Sin partes móviles, estos molinos pulverizan sólidos mediante la inyección de chorros de vapor recalentado a altas presiones o de aire comprimido según se trate de materiales termosensibles o no. Cuando estos fluidos con un alto contenido de energía, son introducidos en cámaras donde pueden expandirse a presiones cercanas a la atmosférica, toda la presión del fluido se transforma en velocidad, provocando que el contenido total de la cámara adquiera altas velocidades de rotación, especialmente en las cercanías de las bocas eyectoras (61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68).

Los modelos en uso son varios. En el Micronizer (60) la cámara tiene forma de un cilindro de muy poca altura y los eyectores están dispuestos tangencialmente a intervalos regulares, sobre toda la circunferencia. La alimentación es vecina a tales boqueras y el sólido es entonces arrojado contra las paredes por efecto del centrifugado de los chorros de fluido. Se generan intensos gradientes locales de velocidad en las inmediaciones de dichos eyectores y ello resulta en una muy intensa acción de desgaste de las partículas sólidas entre sí. El fluido sale de la cámara por un conducto central llevando consigo las partículas menores, en tanto las mayores caen a un colector centrífugo. Las partículas de la alimentación deben ser menores de 0.5 cm y el producto puede alcanzar de 2 a 5 micrones dependiendo de la naturaleza del material. El principal inconveniente de estos molinos es el gran volumen de vapor o de aire necesario (imposible moler en condiciones estériles). En el modelo Reductioner (69), el sólido es reducido de tamaño por impacto y rozamiento al recibir un fuerte chorro de fluido a presión en la porción curva de un recorrido elíptico. Como en el modelo anterior, se busca que el principal efecto resulte de los choques de las partículas sólidas entre sí, aunque también hay rozamiento contra las paredes del conducto. El sólido es alimentado continuamente por medio de un inyector tipo Venturi y la descarga es a través de un ciclón, oficiando la misma cámara como clasificadora. El consumo del gas utilizado es alrededor de los 5 kg de vapor o de 10 kg de aire por kg de producto final con presiones superiores a 10 atm. El tamaño de los granos de la alimentación debe hallarse cercano a malla 100 dando productos de pocos micrones de diámetro (Fig. 31.25).

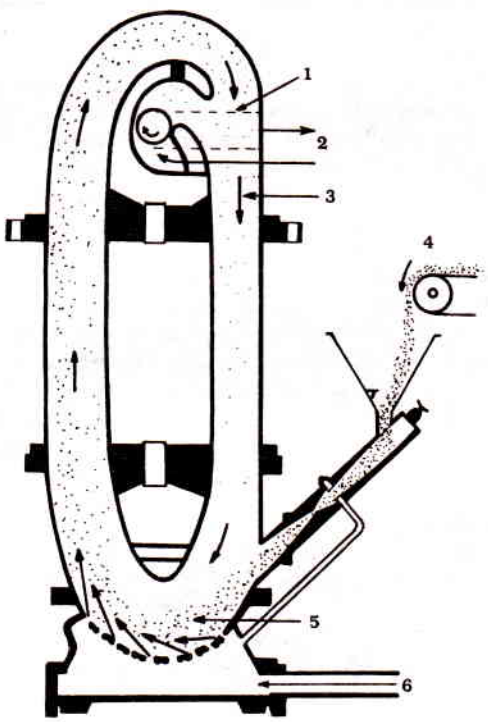


FIG. 31.25. Esquema de un molino tipo "Reductioner" a fluido a presión (*De la "Reduction Engineering Corp., U.S.A.*). 1, clasificador; 2, salida; 3, recirculado de rechazo; 4, alimentación; 5, cámara de molienda; 6, aire.

Con el mismo principio se ofrecen varios modelos que difieren en la forma y diseño de los recorridos del fluido y carga.

I. Microatomizador

Variante del molino a martillos, sobre un mismo eje horizontal lleva los brazos o martillos en forma de T, ruedas clasificadoras y ruedas ventiladoras (50, 51).

El material se alimenta por un tornillo y es tomado por los martillos que le permiten pasar a sus costados después de sufrir fuerte acción molturante. La corriente de aire que crean las ruedas ventiladoras tiende a arrastrar los sólidos (arrastre aerodinámico) a través del anillo o rueda clasificadora, en tanto la acción centrífuga tiende a volverlos a la zona de molienda. Se ejerce así, de continuo, una acción clasificadora, los finos son arrastrados por la corriente de aire y dejan el molino para depositarse en ciclones colectores en tanto los gruesos vuelven a caer bajo la acción de los martillos. El tamaño de partícula capaz de dejar el equipo se controla por el espacio libre entre los dientes de la rueda clasificadora o bien por la velocidad de rotación de los martillos y de los ventiladores (Fig. 31.26).

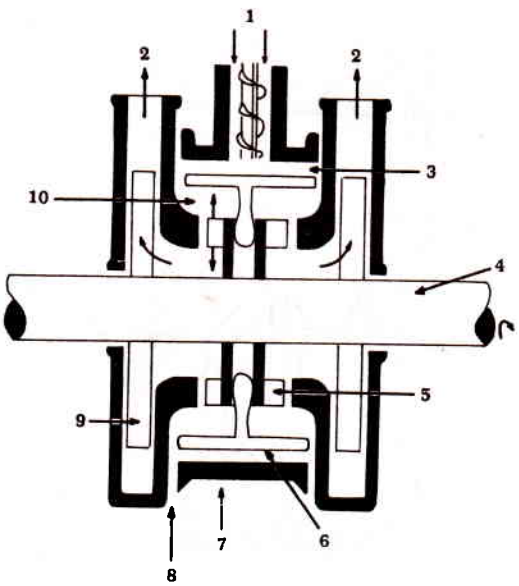


FIG. 31.26. Esquema de un microatomizador (*de la Pulverizing Machinery Co., U.S.A.*). 1, alimentación; 2, aire + producto; 3, zona de molienda; 4, eje; 5. separadores; 6, martillo; 7, plato rompedor; 8, aire; 9, ventiladores; 10, gruesos.

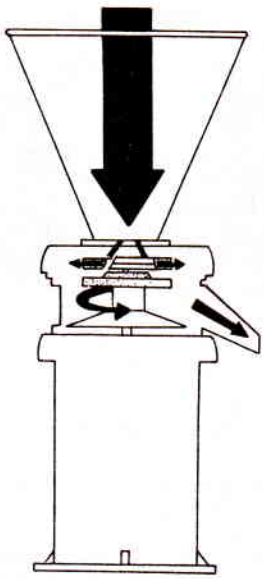


FIG. 31.27. Esquema de un molino coloidal.

El tamaño de la alimentación debe ser inferior a 1.5 cm dando productos del orden del micrón con capacidades variables entre 0.5 a 3 ton/h con consumos de potencia del orden de 5 a 75 hP por ton/h.

J. Molinos Coloidales

Equipos ampliamente utilizados para obtener emulsiones o suspensiones coloidales y en ocasiones para tratar materiales blandos. La alimentación entra a un espacio muy estrecho entre dos superficies o discos que se mueven a muy altas velocidades, del orden de las 4 000 hasta 15 000 rpm. Esa claridad entre las superficies es regulable de modo de satisfacer distintos requerimientos, alcanzándose valores de salida tan pequeños como 0.0001 cm. Se puede operar con refrigeración de la zona de molienda y de ser necesario en condiciones estériles (Fig. 31.27). Para una información detallada de este tipo de molinos véase el capítulo de Pociones.

K. Molinos Vibratorios

Un cilindro, de eje horizontal o vertical, vibra llevando una carga moliente que ocupa casi el 80% de su espacio interior, constituída por pequeñas bolitas, cilindros o cubitos de metales como aceros, o bien alúmina o zirconio sinterizados. La superficie interior

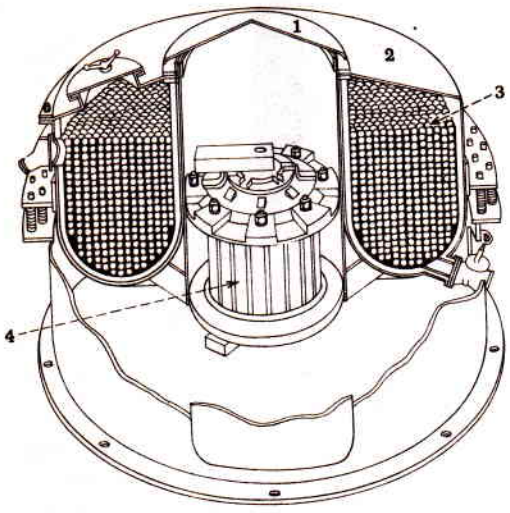


FIG. 31.28. Esquema de un molino vibratorio. Este tipo de molino imparte al relleno de pequeñas bolitas un movimiento horizontal que las hace girar alrededor del eje, al mismo tiempo que las alza en la periferia y las hace descender en el centro alrededor del tubo que contiene el motor (76). 1, cubierta tubo central; 2, cubierta molino; 3, cámara de molienda con relleno; 4, motor.

del cilindro está recubierta de gomas duras o de aceros especiales. La alimentación es continua o discontinua con sistemas de clasificación que asegura el retorno de los gruesos. El rozamiento, transmitido a través del moliente por efecto de la vibración de un motor con dos movimientos —uno horizontal y otro vertical— se distribuye por todo el conjunto y asegura la reducción de tamaño a los valores requeridos (Fig. 31.28).

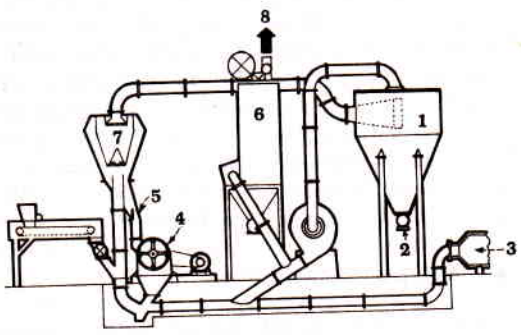


FIG. 31.29. Molino a martillos con secado por aire caliente y clasificador. 1, ciclón, 2, válvula rotatoria; 3, aire caliente; 4, molino; 5, válvula; 6, filtro; 7, clasificador; 8, aire limpio a la atmósfera.

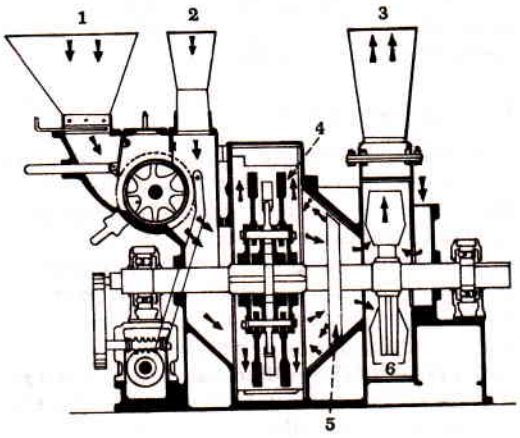


FIG. 31.30. Molino a martillos con clasificador de aire en circuito cerrado. 1, alimentación; 2, retorno del aire; 3, salida de aire al ciclón; 4, martillo; 5, regulador de finos; 6, ventilador.

L. Otros Modelos de Molinos

Véanse las Figs. 31.29, 31.30 y 31.31.

31.9. ELECCION DE UN MOLINO

La elección de un determinado molino supone elegir también una determinada forma

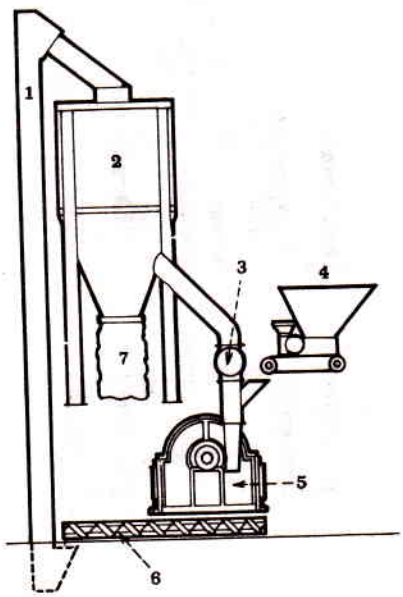


FIG. 31.31. Desintegrador con clasificador a aire en circuito cerrado. 1, elevador; 2, separador de aire; 3, válvula rotatoria; 4, alimentación; 5, desintegrador; 6, transportador; 7, empaque.

de llevar a cabo la operación. Cada modelo implica una serie de adicionales que deben ser considerados como formando parte del costo total, por ejemplo tolvas alimentadoras, ventiladores, clasificadores, ciclones, etc.

La primera guía en la selección es indudablemente el tamaño de la alimentación y la reducción que se pretenda lograr. Las características del material y en especial su dureza y los resultados de los ensayos de abrasión, deben merecer especial atención. Los factores a considerar son numerosos y una lista de los mismos con cierto orden preferencial de importancia es la siguiente, debida a F. J. Hiorns (73).

- — Objeto del proceso (producir máxima área superficial, obtener determinada distribución de tamaños, liberar principios para su extracción, etc.).
- — Tamaño máximo de alimentación.
- — Tamaño requerido en el producto. Limitaciones de tamaño. (Por ejemplo 85% mayor que malla 200.)
- — Características de la alimentación: ¿constantes o pueden variar con el tiempo?
- — Forma del producto requerido.
- — ¿Se podrá almacenar el producto o se lo deberá utilizar no bien se produzca?
- — Problemas de contaminación que puedan presentarse. Tipos de contaminantes y límites de tolerancia.
- — Material corrosivo, abrasivo, pegajoso, explosivo, tóxico.
- — Necesidad de atmósfera inerte. Esterilización.
- — ¿Es posible trabajar en régimen húmedo? ¿Qué fluidos se pueden utilizar?
- — El material puede humedecerse. ¿Qué humedad máxima puede tomar?
- — Material termosensible. Límite de temperatura.
- — Costo total aceptable de la operación.
- — Necesidad de operaciones simultáneas. Secado-mezclado-limpieza-concentración.

31.10. TECNICAS OPERATIVAS

Una operación de molienda puede ser conducida en forma continua o discontinua, dependiendo ello de la capacidad requerida. Cuando la operación es continua se puede trabajar en circuito abierto o en circuito cerrado. En el primer caso, el material a moler pasa por el equipo una sola vez, su salida está impedida y la cámara de molienda está llena del producto. El tiempo de permanencia es así el necesario para que la carga alcance el tamaño final requerido. Esto conduce a que una cierta fracción de la carga sufra una molienda excesiva con el consiguiente mayor consumo de potencia y una reducción en la capacidad. Trabajando en circuito cerrado, el material es descargado libremente y sometido a medios de clasificación de manera que las fracciones mayores que el tamaño requerido vuelven a la cámara de molienda, recirculen, en tanto las partículas con el tamaño deseado o menores son retiradas. Esta separación puede hacerse en el mismo molino mediante rejillas que permitan la descarga de los finos o por circulación de aire a través del equipo que los arrastra hacia ciclones colectores. El producto que se obtiene es de una más uniforme distribución de tamaños que en el caso de circuito abierto, y ello con una apreciable economía (74).

31.11. CLASIFICACION DE PARTICULAS SOLIDAS

Vamos a considerar ciertas técnicas utilizadas para clasificar materiales granulares en razón de diferencias en el tamaño de las partículas que las forman. Esto es, tenemos un material granular único y queremos resolverlo en varias fracciones, cada una de ellas de dimensiones más uniformes que el material original. No entramos a considerar aquellas operaciones industriales como, flotación, concentración, sedimentación gravitatoria o centrifugada, separaciones magnéticas o electrostáticas, que buscan separar materiales granulares heterogéneos en sus constituyentes (minerales, carbón, etc.).

La clasificación de sólidos granulares en fracciones de tamaños diferentes tiene gran importancia no sólo para posibilitar su utilización en ciertos procesos (cemento, combustiones), o adecuar un producto a las exigencias del mercado, sino como contralor de determinadas operaciones, como es el caso de la molienda (77, 78).

Basta recordar la estrecha relación entre la superficie disponible de sólidos y la velocidad de reacciones en que ellos intervengan y que dicha área superficial puede encontrarse a

través de cálculos basados en la distribución de tamaños en el sólido, para explicarnos de la necesidad de conocer tal distribución.

31.12. CARACTERISTICAS DE LOS MATERIALES GRANULARES

Los sólidos granulares, por estar formados por el agregado de partículas individuales, van a presentar un comportamiento que depende de manera fundamental de las propiedades de tales partículas. Así, por ejemplo, una masa de sólido caerá por un plano inclinado libremente, o podrá ser alimentado a través de una tolva, o se comportará como un fluido, "corriendo" sin inconvenientes a lo largo de un conducto, según sea la relación entre las fuerzas gravitacionales y las fuerzas superficiales de sus partículas.

Cada partícula individual está caracterizada fundamentalmente por su forma, tamaño y densidad, siendo de importancia para determinadas aplicaciones, su energía superficial, dureza, rugosidad y fuerzas eléctricas presentes.

A. Forma

Para poder expresar la forma de una partícula irregular se ha convenido en utilizar un llamado "factor de forma", independiente del tamaño de la partícula (λ). Dicho factor se ha elegido de tal manera que, para cubos, esferas y cilindros de longitud igual al diámetro, valga uno.

La relación volumen de partícula/superficie de partícula, que para esos tres cuerpos es

$$\frac{v_p}{s_p} = \frac{d_e}{6} \qquad [5]$$

para partículas irregulares será =

$$\frac{v_p}{s_p} = \frac{d_p}{6\lambda} \qquad [6]$$

expresión que sirve para definir λ.

Valores de λ pueden encontrarse en la bibliografía (9, 25, 30, 31, 48).

B. Tamaño de Partícula

Por convención nos referiremos al tamaño de partículas sólidas mediante elección de una dimensión característica de la misma. Si se trata de partículas isodimensionales, redondeadas, dicha dimensión o diámetro no ofrece dudas en su elección y significado. Pero cuando tratamos con partículas muy irregulares, el concepto de diámetro a aplicar exige suma prudencia en su utilización.

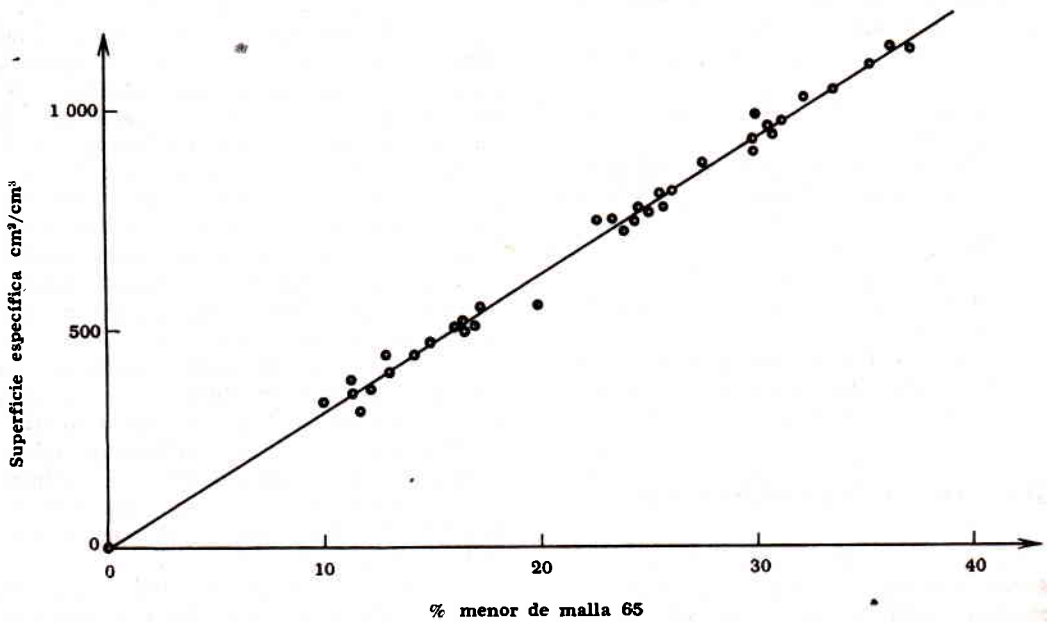


FIG. 31.32. Superficie especificia creada por impacto sobre vidrio molido (129).

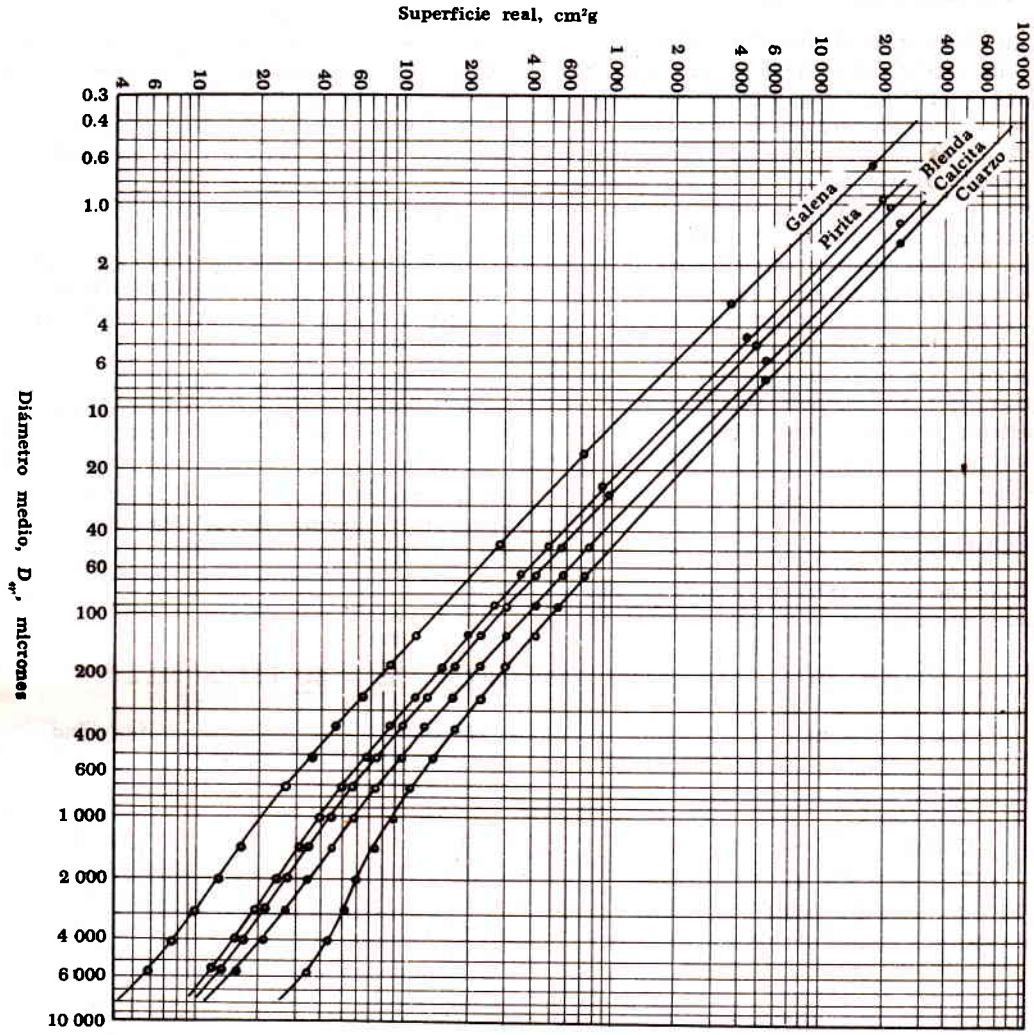


FIG. 31.33. Superficies específicas de distintos materiales. Variación por su tamaño (75).

Generalmente se recurre al denominado "diámetro equivalente", o sea, el diámetro de una esfera que posea la misma relación de superficie/volumen que la partícula en cuestión. De acuerdo a lo visto antes (122):

$$d_{p_{eq.}} = \frac{6v_p}{s_p} = \frac{d_p}{\lambda} \qquad [7]$$

C. Densidad

Partículas muy densas tienden a permanecer separadas, no se adhieren a otras y así fluyen libremente. Por el contrario son más difíciles de fluidizar.

D. Area Superficial

Relacionada directamente al tamaño de la partícula, aumenta en forma notable al disminuir éste. Así, llevar una partícula desde malla 80 (1.7 mm) hasta malla 400 (37 micrones) supone aumentar el área disponible a razón de 90:1. (Figs. 31.32 y 31.33.) Ese incremento en el área superficial, supone una capacidad aumentada para la captación de gases por adsorción, para la fijación de humedad, en la reactividad química, en la velocidad de disolución, en la atracción sobre partículas vecinas, en actividad electrostática, etc.

E. Fuerzas Superficiales

Ya vimos que al disminuir el tamaño de las partículas aumenta su superficie específica (superficie por unidad de masa) y aumenta paralelamente su actividad superficial. Esto es en lo particular notable en el caso de polvos finos. En ellos se manifiestan fuerzas superficiales no saturadas que provocan atracciones de tipo adhesivo o cohesivo. Si estas fuerzas superficiales predominan sobre las gravitacionales, ya dijimos que llevarán al sólido a portarse de una manera que dificulta su tratamiento en ciertas operaciones (cernido, mezclado, transporte, almacenaje). La energía superficial de una partícula, por pasar del tamaño 1 cm al de 1 micrón (10^{-4} cm se ve aumentada a cerca de 5×10^6.

F. Dureza

Depende de su estructura interna, tipo de unión química predominante y distancia radial entre sus átomos, y del tamaño relativo de sus átomos y moléculas.

En general, a mayor dureza menor posibilidad de deformación de la partícula y menor posibilidad de adherencia con otras partículas, resultando en mejores condiciones de flujo y mayor porosidad de sus lechos.

G. Rugosidad

ρ definida como relación entre área superficial de la partícula y área superficial de una esfera de igual volumen, su inversa es la "esfericidad" (ψ).

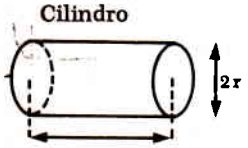
$$\frac{\text{área superficial partícula}}{\text{área superficial esfera igual volumen}} = \rho = \frac{1}{\psi} \qquad [8]$$

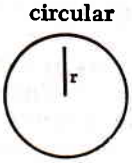
ρ y ψ son factores de forma, al igual que λ visto anteriormente. La relación entre ellos es:

$$\rho = \frac{1}{\psi} = \frac{d_e}{d_p}\lambda \qquad [9]$$

CUADRO 31.IV. FORMA DE LAS PARTICULAS Y SU ESFERICIDAD*

Forma de partícula	Dimensiones	Esfericidad
Esfera		1.0000
Octaedro		0.8470
Cilindro	$L = 3r$	0.8600
	$L = 4r$	0.8500
	$L = 8r$	0.7400
	$L = 10r$	0.6910
	$L = 20r$	0.5800
Prismas	$a \cdot a \cdot 2a$	0.7670
	$a \cdot 2a \cdot 2a$	0.7610
	$a \cdot 2a \cdot 3a$	0.7250
Cubo		0.8060
Disco sección cuadrada	$H = 0.2L$	0.5800
	$H = 0.02L$	0.1800
	$H = 0.002L$	0.1200
Disco sección circular	$H = r$	0.8270
	$H = 0.4r$	0.7200
	$H = 0.33r$	0.5940
	$H = 0.10r$	0.3230
	$H = 0.066r$	0.2540
	$H = 0.04r$	0.1900
	$H = 0.02r$	0.1150





* a = arista. H = espesor.

Cuanto más se aleja una partícula de la forma esférica, tanto menor será ψ y mayor ρ (columnas, agujas, placas, dendritas, fibras, cuerpos irregulares, angulares); paralelamente disminuirán sus posibilidades de fluir libres y tenderán a aglomerarse y compactarse (cubo $\psi = 0.806$; cilindro con longitud doble diámetro, $\psi = 0.85$, cilindro con longitud cuádruple diámetro, $\psi = 0.74$) (Cuadro 31.IV).

H. Fuerzas Eléctricas

Las partículas tienden a adquirir cargas eléctricas superficiales al ser agitadas y ello puede constituir un serio inconveniente como ya fue mencionado. Cuando se presenta este problema, para remediarlo se suele recurrir a algunas de las técnicas siguientes: conexión a tierra de los equipos, trabajo en medio húmedo, modificar el tratamiento del material de manera de hacerlo más suave, elegir otros materiales de construcción, etc. Elementos metálicos, óxidos básicos, dextrina, dextrosa, harinas, tienden a cargarse en forma negativa. Elementos no metálicos, óxidos ácidos, almidones, carbón, sal común, azufre, adquirirán cargas positivas. Las sales se cargarán positiva o negativamente de acuerdo a la fuerza relativa de sus iones (123).

31.13. DISTRIBUCION DE TAMAÑOS EN SOLIDOS GRANULARES

Los sólidos granulares con los que debemos trabajar en la industria, muy difícilmente, por no decir nunca, están constituidos por la suma de partículas de igual tamaño, forma y densidad. Por el contrario, la divergencia en tales propiedades puede ser grande. En el caso ideal de partículas idénticas, definir y calcular valores para expresiones como: "volumen de partícula", "diámetro de partícula", "número de partículas", "superficie individual", "superficie total", etc., es fácil y no ofrece posibilidad de confusión. Pero si se trata, como es normal, de la mezcla de partículas de varios tamaños y densidades, es preciso proceder con cautela y dejar bien determinado al referirse a aquellas propiedades, qué definiciones y métodos han sido adoptados y seguidos para obtener los valores indicados.

Cuando la mezcla es homogénea en sus partículas constituyentes (tamaño constante d_p, densidad constante ρ_p) será:

masa de una partícula

$$m_p = v_p \cdot \rho_p$$

masa total

$$W = N \cdot m_p$$

volumen partícula

$$v_p = a \cdot d_p^3$$

volumen total

$$V_T = N \cdot v_p$$

superficie partícula

$$s_p = 6 \cdot b \cdot d_p^2$$

superficie total

$$A_T = N \cdot s_p$$

número partículas

$$N = \frac{W}{m_p} = \frac{W}{v_p \cdot \rho_p} = \frac{W}{a \cdot \rho_p \cdot d_p^3} \qquad [10]$$

con lo que:

$$A_T = \frac{W}{a \cdot \rho_p \cdot d_p^3} 6 \cdot b \cdot d_p^2 = \frac{b \cdot \lambda \cdot W}{\rho_p \cdot d_p} \qquad [11]$$

siendo:

a = factor de forma para el volumen
b = factor de forma para la superficie
$b/a = \lambda$

Cuando nuestra mezcla está formada por partículas de tamaño y densidades diversas, las definiciones anteriores pueden ser aplicadas si antes se clasifica a las partículas de modo de resolver la masa total en una sumatoria de fracciones, cada una de ellas aceptablemente homogénea en tamaño y densidades. Será entonces posible aplicar las ecuaciones anteriores a cada una de tales fracciones y luego sumar los valores parciales así obtenidos para tener los correspondientes a la totalidad de la muestra (107).

El primer paso es entonces descomponer una muestra representativa del sólido granular en fracciones de acuerdo a su tamaño, y las técnicas que se utilizan con tal fin suelen ser algunas de las siguientes (131).

— Tamizado.

Este método, el más sencillo y difundido, es aplicable a los materiales más diversos con tamaños entre 8 y 10 cm y malla 400 (37 micrones). Consiste en hacer pasar una muestra pesada del material a través de una serie de cedazos o tamices, apilados unos encima de otros mediante calces adecuados en sus bordes, ordenados de tal manera que sus orificios vayan disminuyendo de manera progresiva hacia abajo, en donde terminan en un plato sólido. Una adecuada agitación facilita la caída por gravedad del sólido a través de las mallas hasta alcanzar un tamiz, suficientemente pequeño, que lo retiene. Al cabo de un tiempo se interrumpe la agitación y se pesan las fracciones acumuladas encima de cada tamiz.

Cada fracción se considera formada por partículas de igual dimensión y precisamente la media entre la abertura del tamiz que dejó pasar y la de aquel en que quedó retenido. El tamizado se realiza en seco, como se ha indicado, a menos que los polvos, por su finura o características propias, tiendan a flocular falseando los resultados. En tales casos, se recurre al tamizado por vía húmeda eligiendo un solvente adecuado, generalmente agua. Con tal técnica se evita la formación de aglomerados y la retención de polvos por adherencia sobre la superficie de las partículas mayores (130).

— Microscopio.

Procedimiento utilizado para partículas muy pequeñas, desde malla 200 (0.074 mm) hasta 0.2 μ. La muestra representativa se somete a la observación microscópica, con ayuda de un micrómetro de retícula. El retículo movible se enfoca encimado a cada partícula y eligiendo una dirección de lectura, se mide la mayor dimensión de la partícula según esa dirección elegida. A ese valor se considera como diámetro de la partícula y luego se promedian todos los valores anotados en la muestra. La exactitud de la medición dependerá de haber tomado una muestra representativa y de medir un número de partículas lo bastante grande, de manera de estar seguros, estadísticamente, de haber eliminado los errores inherentes al método (79, 84, 88, 115, 130).

— Elutriación.

La velocidad de sedimentación de partículas pequeñas es una función de las densidades del fluido y de la partícula, y del área proyectada de ésta. Por ello, para partículas de densidades uniformes, la velocidad será sólo función del área proyectada (tamaño). Es posible elaborar métodos de separación de partículas por arrastre en corrientes ascendentes de fluidos, ya que al variar la velocidad del fluido podremos recoger fracciones de distintos tamaños medios.

Estas técnicas son aplicables a partículas comprendidas entre malla 200 (74 micrones) y 4 a 5 micrones.

Como fluido generalmente se elige aire y los sólidos arrastrados se recogen en cartuchos de papel que se pesan luego de un cierto tiempo (89, 116, 130).

— Sedimentación.

Al igual que en el método anterior, en este procedimiento nos basamos en la aplicación de la Ley de Stokes

$$v = \frac{g}{18} \frac{\rho_p - \rho}{\mu} d_p^2 \qquad [12]$$

que nos dice que la velocidad de sedimentación de partículas de igual densidad en el seno de fluidos en reposo, es uniforme y proporcional a su tamaño.

A partir de una muestra representativa se prepara una suspensión en agua u otro solvente adecuado. Tal suspensión se coloca en una probeta o pipeta especificada y se deja sedimentar. El aparato permite retirar, a intervalos determinados de tiempo, volúmenes fijos de suspensión, los que se secan, pesándose el residuo sólido. Se tiene así la posibilidad de calcular la distribución de tamaños en la muestra original (90, 91, 92, 93, 118, 119, 125, 126).

Cuando el tamaño de partícula es muy pequeño, inferior a 0.5, micrones y hasta 0.01 micrones, la velocidad de sedimentación es excesivamente lenta. En tales casos se han propuesto métodos

que utilizan la centrifugación para acelerar el proceso (94, 95, 119, 120, 121, 130).

— Turbidimetría.

La disminución en la transmisión de luz a través de suspensiones estables, puede ser utilizada para estudiar distribución de tamaños, según procedimientos adecuadamente especificados (98, 117, 130).

— Adsorción de Gases.

Ya vimos que el incremento de área superficial, con la consiguiente mayor energía superficial, hace que los polvos finos presenten una marcada tendencia a fijar una capa laminar de gases sobre su superficie.

Se han desarrollado métodos que determinan la cantidad de gas fijado (N_2) y en base a tal dato permiten calcular áreas y números de partículas (80, 81, 99, 130).

— Permeabilidad.

La permeabilidad de lechos estáticos granulares está directamente relacionado con la superficie específica del material de relleno. Esto ha servido para que se propongan métodos basados en la medida de tal propiedad, utilizando aire como corriente fluida que circula a través de columnas rellenas con los materiales a controlar. De aplicación a intervalos de tamaño entre 50 y 0.1 micrones, da valores medios de tamaño para toda la muestra (82, 83, 96, 97, 130).

— Velocidad de Disolución.

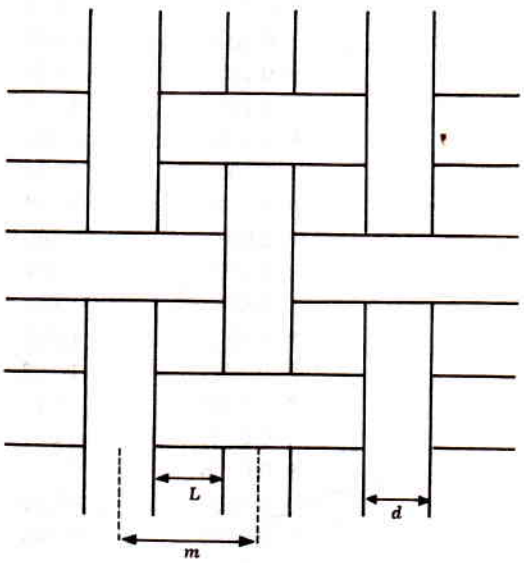
Para determinados materiales se registran técnicas que miden la velocidad de disolución en solventes adecuadamente seleccionados (cuarzo en FH).

31.14. ANALISIS POR TAMIZADO

Los tamices utilizados se construyen de telas tejidas con alambres metálicos, de diámetro y espaciado cuidadosamente especificados, formando el piso de cajas cilíndricas. Tales cajas tienen diámetros que oscilan entre los 20/25 cm y una altura de alrededor de 7 cm.

Sus bordes permiten que los tamices calcen muy bien, pudiéndoselos encimar formando una pila que se cierra por arriba mediante una tapa y por debajo con un plato sólido.

Las aberturas de la malla metálica son cuadradas y el tamaño se determina indicando la longitud del lado del cuadrado, para los tamices grandes, o bien el número de aberturas por unidad de longitud (cm o pulgada), para los tamices más finos (85, 86, 87, 88, 130).



L = luz de malla
d = diámetro de alambre
m = ancho de malla
$m = L + d$
n = número de mallas

$$n = \frac{1}{m} \qquad n^2 = \frac{1}{m^2} \qquad [13]$$

$$K = \frac{\text{superficie aberturas}}{\text{superficie total}}$$

$$K = \text{característica del tamiz} = \frac{L^2}{(L+d)^2} = L^2 \cdot n^2 \qquad [14]$$

Las aberturas de tamices sucesivos están en una relación simple, constante, que suele ser 2, $\sqrt{2}$ o $\sqrt[4]{2}$. Según sea esa relación tenemos distintas series de tamices. En los Cuadros 31.V, 31.VI y 31.VII se dan los más comúnmente utilizados en la industria. La

CUADRO 31.V. SERIE DE TAMICES TYLER*

	A	*B*	*C*	*D*
	1.050	26.67	0.148	
•	0.883	22.43	0.135	
	0.742	18.85	0.135	
•	0.624	15.85	0.120	
	0.525	13.33	0.105	
•	0.441	11.20	0.105	
	0.371	9.423	0.092	
•	0.312	7.925	0.088	2½
	0.263	6.680	0.070	3
•	0.221	5.613	0.065	3½
	0.185	4.699	0.065	4
•	0.156	3.962	0.044	5
	0.131	3.327	0.036	6
•	0.110	2.794	0.0328	7
	0.093	2.362	0.032	8
•	0.078	1.981	0.033	9
	0.065	1.651	0.035	10
•	0.055	1.397	0.028	12
	0.046	1.168	0.025	14
•	0.0390	0.991	0.0235	16
	0.0328	0.833	0.0172	20
•	0.0276	0.701	0.0141	24
	0.0232	0.589	0.0125	28
•	0.0195	0.495	0.0118	32
	0.0164	0.417	0.0122	35
•	0.0138	0.351	0.0100	42
	0.0116	0.295	0.0092	48
•	0.0097	0.246	0.0070	60
	0.0082	0.208	0.0072	65
•	0.0069	0.175	0.0056	80
	0.0058	0.147	0.0042	100
•	0.0049	0.124	0.0038	115
	0.0041	0.104	0.0026	150
•	0.0035	0.088	0.0024	170
	0.0029	0.074	0.0021	200
•	0.0024	0.061	0.0016	250
	0.0021	0.053	0.0016	270
•	0.0017	0.043	0.0014	325
	0.0015	0.038	0.0010	400

A = Abertura en pulgadas; *B* = aberturas en mm; *C* = diámetro alambre en pulgadas; *D* = malla.

* Esta serie está basada en la malla 200, con una abertura de 0.0029 plg y un diámetro de alambre de 0.0021 plg. Razón de aberturas consecutivas $\sqrt[4]{2}$ adoptada por el National Bureau of Standards, USA. Los tamices indicados con un punto (.) no se utilizan para análisis que no sean muy rigurosos, con lo que para los restantes la razón de aberturas consecutivas es $\sqrt{2}$.

CUADRO 31.VI. SERIE DE TAMICES INGLES DE MINERIA Y METALURGICA. I.M.M.

Malla	Diámetro alambre en pulgadas	Abertura en pulgadas	Abertura en mm
5	0.1	0.1	2.540
8	.063	.062	1.574
10	.05	.05	1.270
12	.0417	.0416	1.056
16	.0313	.0312	0.792
20	.025	.025	0.635
25	.02	.02	0.508
30	.0167	.0166	0.421
35	.0143	.0142	0.416
40	.0125	.0125	0.317

Malla	Diámetro alambre en pulgadas	Abertura en pulgadas	Abertura en mm
50	0.01	0.01	0.254
60	0.0083	0.0083	0.211
70	0.0071	0.0071	0.180
80	0.0063	0.0062	0.157
90	0.0055	0.0055	0.139
100	0.005	0.005	0.127
120	0.0041	0.0042	0.107
130	0.0033	0.0033	0.084
200	0.0025	0.0025	0.063

CUADRO 31.VII. SERIE DE TAMICES BRITANICOS. B.S.S.*

	A	*B*	*C*
	2	0.500	
	1 7/8	0.464	
	1 3/4	0.432	
	1 5/8	0.400	
	1 1/2	0.372	
	1 3/8	0.348	
Platos	1 1/4	0.324	
	1 1/8	0.300	
Perforados	1	0.300	
	7/8	0.276	
	3/4	0.252	
	5/8	0.232	
	1/2	0.192	
	1/2	0.128	
	3/8	0.104	
	1/4	0.092	
	3/16	0.080	
	1/8	0.072	
	1/16	0.038	
	1/32	0.021	
	0.1320	0.068	5
Tamices	0.1107	0.056	6
de malla	0.0949	0.048	7
tejida	0.0810	0.044	8
	0.0660	0.034	10
	0.0553	0.028	12
	0.0474	0.024	14
	0.0395	0.023	16
	0.0336	0.022	18
	0.0275	0.018	22
	0.0236	0.0164	25
	0.0197	0.0136	30
	0.0166	0.0112	36
	0.0139	0.0088	44
	0.0116	0.0076	52
	0.0099	0.0068	60
	0.0083	0.0056	72
	0.0070	0.0048	85
	0.0060	0.0040	100
	0.0049	0.0034	120
	0.0041	0.0026	150
	0.0035	0.0024	170
	0.0030	0.0020	200
	0.0026	0.0016	240
	0.0021	0.0012	300

* *A* = Diámetro de abertura en pulgadas.
B = Diámetro del alambre o ancho del puente entre orificios en pulgadas.
C = Número de mallas por pulgada.

serie Tyler es quizás la más difundida y está basada en el tamiz de malla 200 (abertura 0.074 mm-diámetro de hilo 0.05334 mm). Los otros tamices varían según la razón constante $\sqrt[4]{2}$. De todos ellos y con la razón $\sqrt{2}$ se puede formar una serie intermedia, no completa, para análisis no tan rigurosos.

La agitación, que facilita el pasaje a través de los orificios se hace a mano o, lo que es mejor, colocando la pila de tamices encima de una plataforma, apoyada sobre elásticos, que es zarandeada por medio de un excéntrico (Ro-Tap) (Fig. 31.34).

Se carga en el tamiz superior la muestra pesada de sólido (100 g), se tapa y se aseguran los tamices con correas especiales o pinzas. Se procede a agitar la pila de tamices durante un tiempo prudencial o hasta constancia de peso (15 a 20 min). La fracción retenida en cada tamiz se designa con la denominación del tamiz superior que la dejó pasar y la de aquel que la retuvo. Por ejemplo 100/150 o bien $-100-150$ significa que se trata de la fracción de partículas que pasó a través del tamiz 100 y quedó retenida por el tamiz 150.

Si bien los tamices llegan hasta malla 400, los inferiores a 200 no se suelen utilizar por la inseguridad en los resultados que suministran. Tales tamices finos son muy costosos y delicados. Se deterioran fácilmente ya que se obturan y deforman los alambres. Su manejo incorrecto lleva a resultados falsos y por ello es aconsejable no usarlos.

Se denomina "eficiencia de un tamiz" a

$$E_t = \frac{\%\text{ de material que en realidad pasa a través}}{\%\text{ de material capaz de pasar a través}} \qquad [15]$$

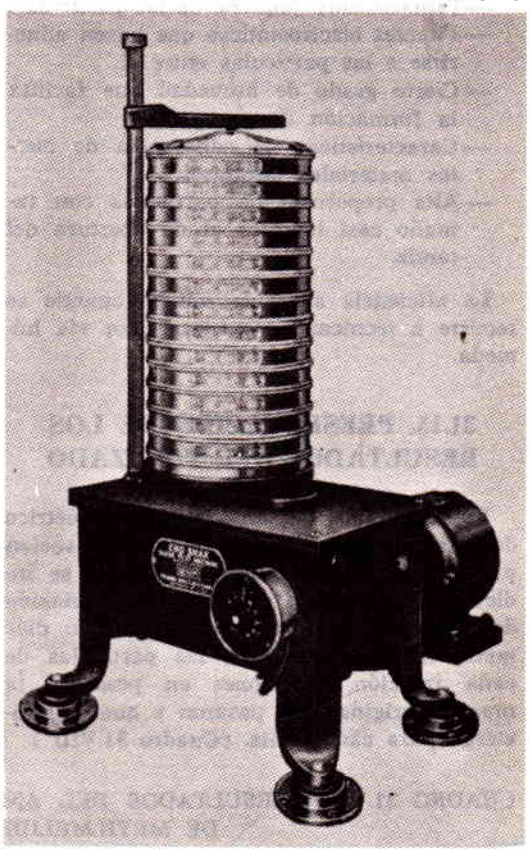


FIG. 31.34. Juego de tamices y "Ro-Tap".

Como factores más comunes causantes de inexactitudes en las determinaciones de tamizado se tiene:

- — Sobrecarga de los tamices (muestra muy grande).
- —Tamaño muy pequeño de las partículas.
- — Fuerzas electrostáticas que hacen adherirse a las partículas entre sí.
- — Cierto grado de humedad que facilita la formación de agregados.
- — Características de adherencia de ciertos materiales pegajosos.
- — Alta proporción de partículas con tamaño casi idéntico al de abertura del tamiz.

La eficiencia aumenta mucho cuando se recurre a técnicas de tamizado por vía húmeda.

31.15. PRESENTACION DE LOS RESULTADOS DEL TAMIZADO

Los resultados del análisis granulométrico de una muestra sólida por tamizado suelen presentarse en un cuadro en el que se indican para cada fracción, denominación de acuerdo al juego de tamices utilizado, diámetro medio asignado a las partículas de cada fracción, fracciones en peso de la muestra original que pasaron y que se retuvieron para cada tamiz. (Cuadro 31.VIII.)

Para visualizar la distribución de tamaños en la muestra original, los valores obtenidos se grafican y con tal objeto se han propuesto varios tipos de representación gráfica. En los diagramas diferenciales se indican fracciones del total retenidas por cada uno de los tamices. en función de las aberturas medias de éstos. (Fig. 31.35). Por el contrario, en los diagramas acumulativos se representan en abscisas las aberturas de malla y en ordenadas las fracciones en peso, del total, que pasan a través del tamiz. Esta última representación es posible hacerla también para los retenidos en vez de para el material que ha pasado (Fig. 31.36).

Los diagramas diferenciales, como ya hemos mencionado anteriormente, son específicos para cada serie de tamices ya que la representación obtenida es diferente si se modifica la relación entre aberturas de tamices consecutivos.

No sucede lo mismo con las representaciones de tipo acumulativo, que son independientes del juego de tamices utilizado.

Para mejorar el gráfico obtenido, dispersando los puntos representativos en la zona de los finos, se recurre a la utilización de escalas logarítmicas (Fig. 31.37).

Los resultados que se obtienen por tamizado para las partículas muy finas, debajo de malla 200, no son seguros en razón de las dificultades ya mencionadas. Por

CUADRO 31.VIII. RESULTADOS DEL ANALISIS POR TAMIZADO DE UNA PARTIDA DE METILMELUBRINA MAGNESICA.*

A Malla	*B* D_m	*C* x_i	*D* Σx_i	*E* D_t	*F* $1 - \Sigma x_i$
10/14	0.140	0.025	0.025	0.1168	0.975
14/20	0.1001	0.295	0.320	0.0833	0.680
20/28	0.0711	0.239	0.559	0.0589	0.441
28/35	0.0503	0.166	0.725	0.0417	0.275
35/48	0.0356	0.108	0.833	0.0295	0.167
48/65	0.0252	0.071	0.904	0.0208	0.095
65/100	0.0178	0.043	0.947	0.0147	0.053
100/150	0.0126	0.033	0.980	0.0104	0.020
150/200	0.0089	0.020	1.000	0.0074	0.000

* *A* = Tamices serie Tyler.
B = Diámetro medio de tamices en cm.
C = Fracción en peso retenida en cada tamiz g/g.
D = Total acumulado de retenidos hasta cada tamiz g/g.
E = Diámetro tamiz en cm.
F = Total que pasó hasta cada tamiz g/g.

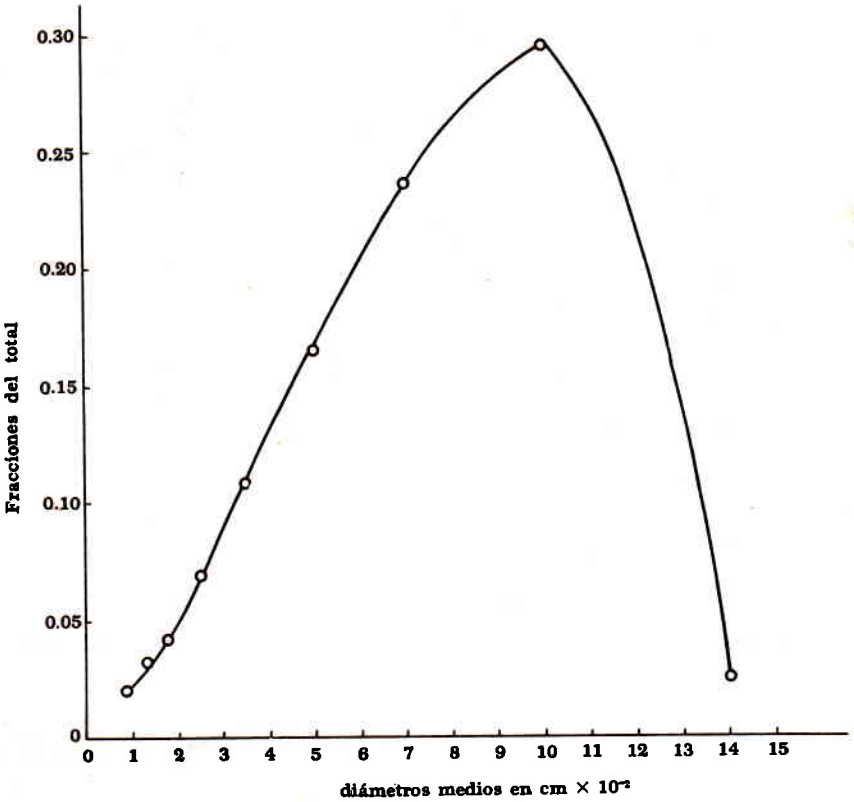


FIG. 31.35. Representación diferencial utilizando los datos del Cuadro 32.VIII.

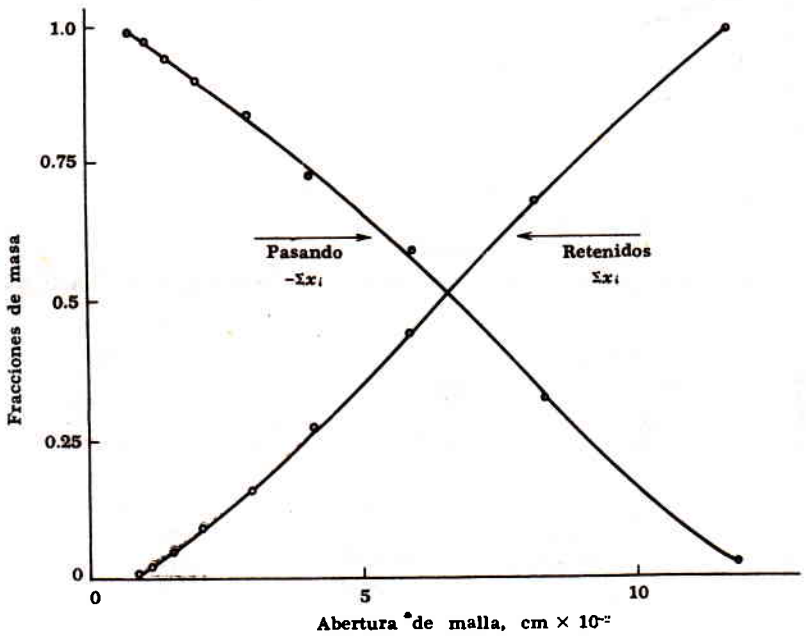


FIG. 31.36. Diagrama acumulado, con datos del Cuadro 32.VIII.

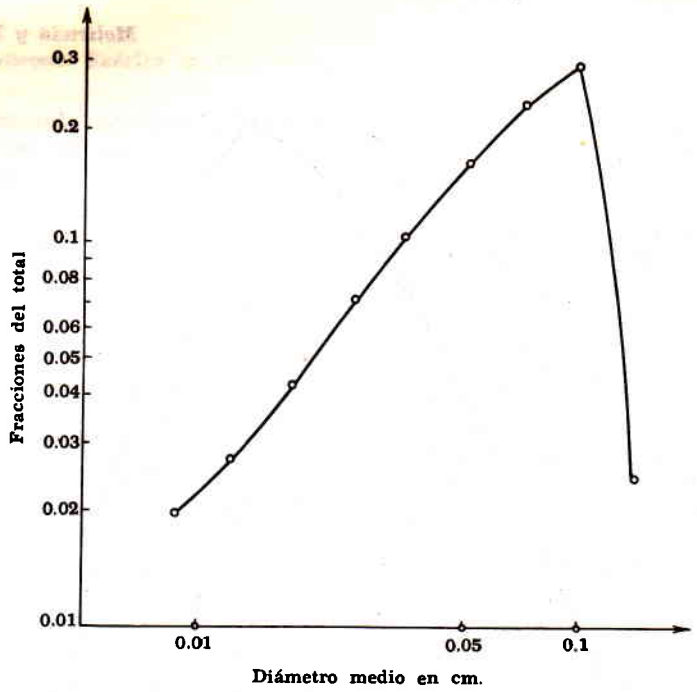


FIG. 31.37. Representación diferencial en escala logarítmica utilizando los datos del Cuadro 32.VIII.

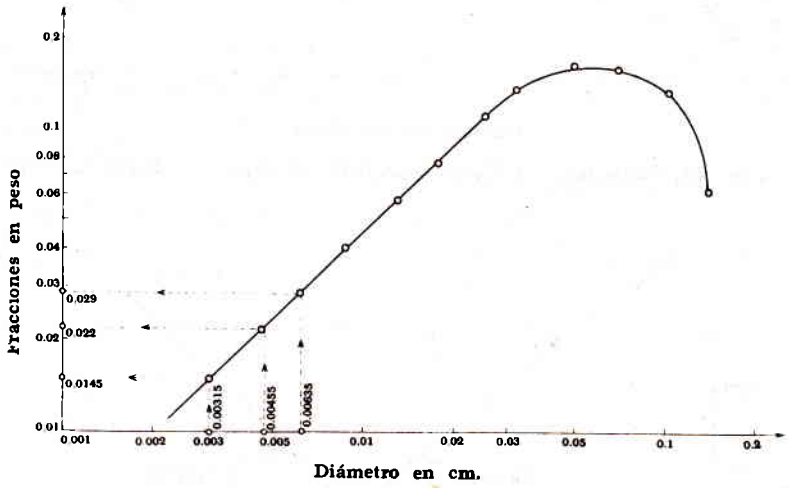


FIG. 31.38. Gráfica correspondiente al ejemplo dado en *Presentación de los resultados del tamizado.**

	D_m	x_i		D_m	x_i
* 10/14	0.1410	0.063	48/65	0.0252	0.115
14/20	0.1001	0.135	65/100	0.0178	0.079
20/28	0.0711	0.160	100/150	0.0126	0.058
28/35	0.0503	0.162	150/200	0.0089	0.042
35/48	0.0356	0.128	−200	0.0074	0.057

Del gráfico:

	D_m	x_i
200/270	0.00635	0.0290
270/400	0.00455	0.0222
−400	0.00315	0.0145
		0.0657

Corresponde ajustar el último valor que se convierte entonces en 0.0058.

ello, para tales tamaños se prefiere recurrir a métodos de cálculo que se basan en el hecho experimental de que las colas de productos de molienda muestran una distribución fraccional por tamizado, que es función exponencial del diámetro de la partícula.

O sea:

$$\frac{-dx}{d\bar{d}_p} = a(\bar{d}_p)^k \qquad [16]$$

a, k = constantes

x = fracción de masa de la muestra con un diámetro medio $\bar{d}_p$ por tamizado

que por integración nos da:

$$x = \frac{-a}{k+1}\bar{d}_p^{(k+1)} + b \qquad [17]$$

expresión que en un diagrama a escalas logarítmicas, corresponde a una línea recta en la región de partículas finas. Es posible en base a los datos del tamizado correspondiente a partículas mayores de malla 200, trazar una recta que, extrapolada hacia los finos permite obtener los valores buscados. Esa extrapolación es válida si se utiliza en lecturas de tamaños con el mismo intervalo de aberturas de tamices sucesivos que se utilizaron en el tamizado ($\sqrt{2}$) (104-111).

Ejemplo

Una muestra de borato de sodio cristal tomada del producto de un molino a bolas da el siguiente análisis por tamizado en tamices serie Tyler:

	D_m	x_i		D_m	x_i		D_m	x_i		x_i
10/14	0.1410	0.063	28/35	0.0503	0.162	65/100	0.0178	0.079	−200	0.057
14/20	0.1001	0.135	35/48	0.0356	0.128	100/150	0.0126	0.058		
20/28	0.0711	0.160	48/65	0.0252	0.115	150/200	0.0089	0.042		

Completar la distribución de tamaños obteniendo los valores correspondientes a −200.

Se trabaja en escala doble logarítmica y con los datos correspondientes a los cuatro últimos puntos se traza una recta que extrapolada hacia la región de los finos permite leer las fracciones para intervalos de tamaños de la serie Tyler (Fig. 31.38).

31.16 APLICACIONES DEL ANALISIS POR TAMIZADO

Con los datos suministrados por el tamizado de nuestra muestra podemos obtener información adicional acerca de la misma. Así es posible adjudicar al sólido diversas dimensiones medias, de acuerdo a la aplicación ulterior de ellas, o bien, calcular la superficie específica o el área total de las partículas e inclusive llegar a un valor aceptable para el número total de partículas (112, 113, 114, 115).

31.17. DIAMETRO MEDIO DE PARTICULAS

Este concepto exige suma prudencia en su utilización y para ello debe partirse de definiciones bien claras y concretas.

Por "valor medio" de cualquier conjunto de valores, entendemos a un valor que puede representarlos a todos, de tal manera que multiplicando dicho valor medio por el número de ejemplares del conjunto obtengamos el valor total de dicha propiedad.

Esta definición equivale a decir que el valor medio verdadero de cualquier propiedad está dado por:

$$\bar{y} = \frac{\int_{x_1}^{x_2} y\,dx}{x_2 - x_1} \qquad [18]$$

y = propiedad en estudio

$\bar{y}$ = valor medio de dicha propiedad en el intervalo $x_2 - x_1$.

En la práctica, para intervalos finitos, las integrales se transforman en sumatorias. De acuerdo a lo anterior, en un conjunto de partículas, el diámetro medio debe ser elegido de tal manera que multiplicado por el número de partículas nos dé el valor de suma de todos los diámetros del grupo. Lo mismo podría decirse de valores como: superficie media, volumen medio, peso medio. Está claro que, para cualquier masa granular, es difícil que una misma partícula satisfaga todos aquellos requisitos y pueda entonces ser representativa del volumen, del peso, de la superficie. Ya hemos visto que las par-

tículas muy pequeñas contribuyen notablemente al área superficial; sin embargo, su aporte al peso es mínimo. Es por ello que algún tipo de compromiso debe ser asumido y así se designa como diámetro medio al de una partícula que posea alguna otra propiedad media, distinta del diámetro. Surgen entonces distintas posibilidades y todas serán correctas con la condición de que sean aplicadas adecuadamente.

Supongamos entonces que hemos sometido una muestra representativa de nuestro sólido granular a un análisis por tamizado y hemos obtenido una serie de fracciones de peso x_i (columna C de Cuadro VIII) siendo d_{pi} el diámetro que hemos asignado a las partículas de cada fracción y supongamos que el número de partículas sea n_i. Vamos a considerar a las partículas de densidad uniforme y de igual forma, con lo que los factores de forma son los mismos en todas las fracciones.
Será entonces,

$$x_i = n_i \cdot a_i \cdot d^3_{pi} \cdot \rho_p \qquad [19]$$

y definimos,

A) Diámetro medio verdadero:

$$\bar{d}_p = \frac{\Sigma n_i d_{pi}}{\Sigma n_i} = \frac{\sum \frac{x_i}{a_i d_{pi}^2}}{\sum \frac{x_i}{a_i d_{pi}^3}} = \frac{\sum \frac{x_i}{d^2_{pi}}}{\sum \frac{x_i}{d^3_{pi}}} \qquad [20]$$

B) Diámetro medio respecto de la superficie: Utilizado en procesos que supongan el pasaje de fluidos a través de lechos porosos, en trituración y molienda, en absorción en torres rellenas, en adsorción de gases, en difusión de luz a través de suspensiones, etc. Es un valor tal que elevado al cuadrado y multiplicado por un factor de forma y por el número de partículas nos informa del área total de la muestra.

$$b \cdot \bar{d}^2_{ps} \cdot \Sigma n_i = b_1 d^2_{p1} n_1 + b_2 d^2_{p2} n2 + b3 d^2_{p3} n_3 + \ldots + b_i d^2_{pi} n_i = \Sigma b_i \cdot n_i \cdot d^2_{pi} \qquad [21]$$

$$\bar{d}_{ps} = \sqrt{\frac{\Sigma n_i b_i d^2_{pi}}{b \Sigma n_i}} = \sqrt{\frac{\sum \frac{x_i b_i}{a_i d_{pi}}}{\sum \frac{x_i}{a_i d^3_{pi}}}} = \sqrt{\frac{\sum \frac{x_i}{d_{pi}}}{\sum \frac{x_i}{d^3_{pi}}}} \qquad [22]$$

C) Diámetro medio respecto del volumen: de aplicación en secado spray, rociadores, en toda operación donde interesa conocer la distribución de una masa en un rocío.

$$\bar{d}_{pv} = \sqrt[3]{\frac{\Sigma n_i a_{pi} d_{pi}}{a \Sigma n_i}} = \sqrt[3]{\frac{\Sigma x_i}{a \sum \frac{x_i}{a_i d^3_{pi}}}} = \sqrt[3]{\frac{\Sigma x_i}{\sum \frac{x_i}{d^3_{pi}}}} = \sqrt[3]{\frac{1}{\sum \frac{x_i}{d^3_{pi}}}} \qquad [23]$$

D) Diámetro medio respecto del peso:

$$\bar{d}_{pw} = \frac{\Sigma n_i b_i d^4_{pi}}{b \Sigma n_i d^3_{pi}} = \frac{\Sigma x_i a_{pi}}{\Sigma x_i} = \Sigma x_i d_{pi} \qquad [24]$$

$$\Sigma x_i = 1 \qquad [25]$$

E) Diámetro medio Sauter: dimensión de una partícula que tuviera el volumen promedio por unidad de superficie. Probablemente el diámetro más utilizado en ingeniería química cuando se trata de considerar el área superficial por unidad de volumen de lecho relleno (adsorción, catalizadores, solubilidad de cristales en solventes, difusión en torre rellena, secado por aspersión, rociadores en humidificadores).

$$\bar{d}_{p_{Sau}} = \frac{b \Sigma n_i a_i d^3_{pi}}{c \Sigma n_i b_i d^2_{pi}} = \frac{\Sigma x_i}{\sum \frac{x_i}{d_{pi}}} = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{pi}}} \qquad [26]$$

31.18. SUPERFICIE ESPECIFICA

Area de superficie que corresponde a la unidad de masa, depende de la condición de la superficie y del tamaño de la partícula.

Tratándose de partículas de forma geométrica definida, simple, su cálculo es inmediato. Así para la esfera es:

$$A_e = \frac{\pi d^2_e}{\rho_p \pi \frac{d^3_e}{6}} = \frac{6}{\rho_p d_e} \qquad [27]$$

Si por el contrario consideramos una partícula irregular, su superficie específica será:

$$\frac{s_p}{m_p} = \frac{6 \cdot b \cdot d^2_p}{a \cdot d^3_p \cdot \rho_p} = \frac{6 \cdot \lambda}{d_p \cdot \rho_p} \qquad [28]$$

ya que

$$b/a = \lambda$$

Tomando ahora el caso de un sólido granular que, sometido a la granulometría por tamizado diera los resultados ya vistos, el cálculo de su superficie específica sería:

$$\frac{\text{Superficie total}}{\text{Masa total}} = \frac{\Sigma 6 \cdot b_i \cdot n_i \cdot d^2_{pi}}{\Sigma a_i \cdot n_i \cdot d^3_{pi} \cdot \rho_p}$$

$$= \frac{6 \cdot b \Sigma n_i \cdot d^2_{pi}}{a \cdot \rho_p \Sigma n_i \cdot d^3_{pi}}$$

$$= \frac{6 \cdot \lambda}{\rho_p} \sum \frac{x_i}{d_{pi}} \qquad [29]$$

31.19. NUMERO DE PARTICULAS

Este valor puede obtenerse partiendo de la ecuación:

$$N_p = \frac{W}{\rho_p a d^3_p} \qquad [30]$$

Si se trata de una muestra que fuera resuelta en una serie de fracciones por tamizado, la expresión anterior será aplicable a cada fracción y el valor total se obtendrá sumando los valores parciales:

$$N_p = \frac{1}{a \rho_p} \sum \frac{x_i}{d^3_{pi}} \qquad [31]$$

Tanto esta expresión como las anteriores, usando los datos de tipo acumulativo, permiten transformar las sumatorias en integrales y evaluar el valor de las mismas por integración gráfica.

31.20. EQUIPOS INDUSTRIALES DE TAMIZADO

Los mismos principios involucrados en el tamizado en laboratorio para determinar la distribución de tamaños de un material granular, aparecen en el cernido industrial. La separación mecánica de sólidos es realizada por medio de una superficie cribada, con aberturas uniformes que originan dos fracciones, las partículas mayores forman el "rechazo" en tanto las menores, que pasan a través de los orificios, constituyen el "cernido" o finos. Los tamices industriales pueden construirse con barras formando una parrilla, con chapas perforadas o con ranuras, o con telas metálicas o no. Esta superficie con aberturas está dotada de un movimiento giratorio o vibratorio que se le imparte mecánica o eléctricamente, estando algo inclinado para facilitar el avance del sólido.

Algunos equipos presentan varias superficies cernidoras, con tamaños decrecientes de manera de dividir la alimentación en varias fracciones de límites de tamaños más estrechos. Un tamiz trabajando en condiciones ideales daría dos corrientes netamente separadas, finos y rechazos. En la práctica eso no sucede y siempre algo de los finos acompaña a los rechazos y partículas mayores aparecerán en los finos (100, 102, 103, 122, 127, 128).

De acuerdo a lo anterior se define una eficiencia o rendimiento del tamiz en base a lo siguiente:

Sea una alimentación F, que sometida a un tamizado ideal daría una corriente de finos D y otra de rechazos R, cumpliéndose entonces

$$F = D + R \qquad [32]$$

Si llamamos x_F, x_D, x_R a las fracciones en peso de material capaz de pasar por la abertura del tamiz, correspondientes a cada una de aquellas corrientes, será:

$$Fx_F = Dx_D + Rx_R \qquad [33]$$

que combinada con [32] permite obtener cualquiera de las siguientes relaciones

$$\frac{D}{F} = \frac{x_F - x_R}{x_D - x_R} \cdot \quad [34] \qquad \frac{D}{R} = \frac{x_F - x_R}{x_F - x_D} \quad [35]$$

$$\frac{F}{R} = \frac{x_R - x_D}{x_F - x_D} \quad [36]$$

Definimos eficiencia de nuestro tamiz a la relación de peso de material que pasó a través del tamiz sobre el peso de material en la alimentación capaz de pasar; o sea:

$$E_t = \frac{D \cdot x_D}{F \cdot x_F} \quad [37]$$

Se puede definir otra eficiencia basada en los rechazos:

$$E'_t = \frac{R \cdot (1 - x_R)}{F(1 - x_F)} \quad [38]$$

A partir de las dos anteriores se obtiene una eficiencia total basada en ambas corrientes

$$E_T = E_t \cdot E'_t = \frac{D \cdot R \cdot x_D (1 - x_R)}{F^2 x_F (1 - x_F)} \quad [39]$$

Que con las Ecs. [34] y [36] se convierte en:

$$E_T = \frac{(x_F - x_R)(x_F - x_D)x_D(1 - x_R)}{(x_D - x_R)(x_R - x_D)x_F(1 - x_F)} \quad [40]$$

La eficiencia de un tamiz industrial disminuye al disminuir el tamaño de las partículas del material a procesar. Aumentar la capacidad del tamiz provoca también una disminución pronunciada en la eficiencia y se debe elegir un balance razonable entre ambas. La humedad es un factor muy importante y para ciertos materiales puede llevar a la necesidad de secar el material o por el contrario a trabajar en medio húmedo (107.) Valores normales de eficiencia están entre el 85 a 95%.

En el capítulo de POLVOS se dan las normas de las farmacopeas como así el tratamiento de los mismos y los diversos modelos de tamices utilizados en el área de la tecnología farmacéutica.

Nomenclatura de Molienda y Tamizado

a = factor de forma para el volumen de una partícula
A = área de superficie sólida
A_e = área de superficie específica
A_i = índice de abrasión
A_T = área de superficie total
b = factor de forma para la superficie de una partícula
C_a = calor específico del aire
C_m = calor específico
d = diámetro de alambre
d_e = diámetro de esfera
d_p = diámetro de partícula
d_{pe} = diámetro equivalente
$d_{pf} = d_f$ = diámetro final de partícula
$d_{pi} = d_i$ = diámetro inicial de partícula
$\bar{d}_p$ = diámetro medio verdadero
$\bar{d}_{ps}$ = diámetro medio respecto a la superficie
$\bar{d}_{pv}$ = diámetro medio respecto al volumen
$\bar{d}_{pw}$ = diámetro medio respecto a la masa
$\bar{d}_{pSau}$ = diámetro medio Sauter
D = masa de finos en tamiz industrial
D_t = abertura de malla de tamiz
E = energía consumida en equipos de molienda
E_i = trabajo índice
E_t = eficiencia de tamiz
F = alimentación a un tamiz industrial
g = aceleración de la gravedad
K = constante
K_t = característica del tamiz
L = luz de malla
m = ancho de malla
m_p = masa de una partícula
n = número de mallas
n_c = velocidad crítica de rotación de un molino rotatorio
n_i = número de partículas en la fracción i
N_p = número total de partículas
P = potencia
q = relación de reducción en una operación de molienda
Q_r = calor perdido por radiación
r = característica de una serie de tamices; radio de bola
R = masa de rechazos en un tamiz industrial; radio de tambor
s_p = superficie de una partícula
T = temperatura
v = velocidad de sedimentación de partículas
v_p = volumen de una partícula

V = volumen de aire que pasa por un equipo
V_t = volumen total
w = peso de una fracción de partículas
W = peso total
λ = factor de forma
μ = viscosidad
ρ = densidad, rugosidad
ψ = esfericidad

BIBLIOGRAFIA

1. H. Heywood, J. I. C. *Chem. Eng. Soc.*, 6, 26 (1950-52); E. L. Piret, *Chem. Eng. Progr.*, 49, 63 (1953).
2. J. N. Kwong, *Chem. Eng. Progr.*, 45, 508 (1949); J. Gross, *U. S. Bureau of Mines Bulletin*, 402 (1938).
3. J. S. Owans, *Trans. Inst. Min. Met.*, 42, 407 (1933).
4. J. C. Farrant, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 18, 56 (1940).
5. J. Axelson y E. L. Piret, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 665 (1950).
6. H. E. Galanty, *Ibid.*, 55, 1, 46 (1963).
7. W. H. Bickle, *Crushing and Grinding, Chem. Publishing*, Nueva York, 1960.
8. W. Cremer y T. Davies, *Chem. Eng. Practice*, Vol. 3, Academic Press, Nueva York (1957).
9. F. C. Bond, *Trans. AIME* TP3308B. *Mining Engrs.*, mayo (1952).
10. F. C. Bond, *Chem. Eng.*, 59, 169, octubre (1952).
11. F. C. Bond. *British Chem. Eng.*, 8, 9, 631 (1963).
12. P. R. Von Rittinger, *Lehrbuch der Aufbereitungskunde*, Berlín, 1867.
13. F. Kick, *Das Gesetz der proportionalen Widerstande und seine Anwendungen* (1885).
14. A. Roller, *Proc. Am. Soc. Testing Materials*, 37, Parte II, 675 (1937); Dallavalle, *Methods of Particle Size Measurements*, Pitman Ed., Nueva York (1948).
15. A. M. Gaudin y R. Hukki, *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.*, 169, 67 (1946); S. Austin, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11, 334 (1939); W. A. Roller, *J. Franklin Inst.*, 223, 609 (1937).
16. R. North, *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, 32, 1 (1954).
17. H. B. Ries, *Aufber. Tech.*, 5, 4, 166; 6, 296 (1964).
18. W. T. W. Miller, *Proc. Inst. Civil Engrs.*, London-Paper Núm. 4981, 239, (1934-35).
19. F. C. Bond, *54th Meeting Annual AICHE*, Houston, diciembre (1963).
20. H. F. Yancy, *Mining Engrs.*, mayo (1951).
21. F. J. Hiorns, *J. Inst. Fuel (Londres)* 1967; B. M. Parish y A. L. Beaman, Circular Núm. 311, *Brit. Coal Util. Research Ass.*, Londres.
22. P. C. Kapur, *Trans. Inst. Min. Metall.*, 79, 6-C 103 (1970).
23. K. S. Blaskett, *9th Comm. Min. Metall. Congr.*, (1969), 19 páginas, Lond. Inst. Min. Metall.
24. A. A. Meintjes, *Afr. Inst. Min. Metall.*, 7, 629 (1965).
25. H. S. Avery, *ASM Metals Pk*, Ohio (1954).
26. B. M. Parish, *BCURA Res. Rept.*, Núm. 363, 166 (1970).
27. T. E. Norman, *Aufber Tech.*, 11, 6, 356 (1970).
28. H. S. Avery y H. J. Chapin, *AIME Preprint*, 69-B-6.
29. H. Reigner, *Rev. de l'Ind. Min*, 3 (1969).
30. J. Lange, *Erzmetall*, 22, 1, 33 (1969).
31. F. E. T. Kingman, *Fire and Explosion in Crushing, Crushing and Grinding, a Bibliography*, Chemicals Publishing, Nueva York (1960).
32. C. Toyne, *Grinding in the field of Dyestuffs and Organic Chemicals-Crushing and Grinding*, a Bibliography, Chemical Publishing, Nueva York (1960).
33. A. C. Hartman, R. Nagy y G. G. Brown, *U. S. Bureau of Mines*, Report Invest. 3722 (1943).
34. G. G. Brown, *U. S. Depart. Agr., Tech. Bull.*, 74 (1928).
35. G. G. Brown y A. Hanson, *Chem. Met. Engrs.*, 40, 116 (1933).
36. W. Kanowitz, *Ibid.*, 45, 236 (1938).
37. F. S. Work, *Ibid.*, 40, 306 (1933).
38. J. T. Pebworth, *Chem. Ang.*, 81, agosto (1972).
39. M. A. E. Marley, *Chem. Processg.*, 16, 3, 10 (1970).
40. W. H. Bickle, *Bibliography on Crushing and Grinfing*, DSIR-HMSO, Londres (1958).
41. T. Peirce, *BCURA Bull.*, 33, 7, 156 (1970).

42. T. Adamski, *Aufber. Tech.*, 7, 8, 479 (1966).
43. B. Fagerberg, *Min. Engrs.*, 21, 21, 10 (1969).
44. T. Thoring, *Ibid.* 66, 1 (1969).
45. B. Marechal, *Rev. de l'Ind. Min.*, 3, 274 (1969).
46. A. Kagan Ya, *Teploenergetika*, 17, 8, 22 (1970).
47. B. N. Popelnik, *Coke and Cham. USSR*, 4, 46 (1968).
48. B. N. Popelnik, *Ibid*, 7, 52 (1968).
49. P. Theomann, *Touind. Zeit.*, 93, 10, 385 (1969).
50. K. Leschnoski, *Chem. Eng. Tech.*, 42, 5, 264 (1970).
51. B. N. Hoffstromm, *Prit. Pat. 991849*, App. Date 23-9-963.
52. W. E. Lenaway. *Chem. Eng. Prog.*, 60, 100 (1964).
53. A. L. Stern, *Chem. Eng.* 69, 129 (1962).
54. O. T. Zimmerman e I. Lavine, *Cost. Eng.*, 4, 4, 4 (1959).
55. O. T. Zimmerman, e I. Lavine, *Ibid.*, 10, 16 (1965).
56. O. T. Zimmerman e I. Lavine, *Ibid.*, 5, 2, 15 (1960).
57. E. Fattu, *Ibid.*, 3, 15 (1958).
58. P. H. Mulcahy, *Ibid.*, 2, 49 (1957).
59. R. Myers y W. C. Tower, *Mining Tech.*, 11, Pub. 2162 (1947).
60. D. R. Channel, *Industr. Chem.*, 27, 69 (1951).
61. H. Rumpf, *Chem. Eng. Tech.*, 32, 129 (1960).
62. R. Hendry, *Verlag Chemic* — Dechema Monographien Núm. 57, 695 (1967).
63. H. N. V. Temperley, *Nature*, septiembre 21, 1218 (1968).
64. H. Kuertenn, *Chem. Eng. Tech.*, 38, 381 (1966).
65. M. Ramanujam, *Power Tech.*, 3, 4, 213 (1970).
66. E. Muschelknautz, *Chem. Eng. Tech.*, 42, 1, 6 (1970).
67. E. Haese, GIT *Fechz. Lab.*, 14, 5, 519 (1970).
68. B. Dobson, *Powder Teach.*, 3, 4, 213 (1970).
69. C. E. Berry, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 672 (1946).
70. J. H. Perry, *Chem. Eng. Handbook*: 4a. Ed., McGraw-Hill Book Co., Nueva York, 1963, Pág. 8.
71. F. C. Bond y J. T. Wang, *Trans. AIME.*, 187, 871 (1950).
72. A. Ratolifee, *Proc. Inst. Mech. Engrs.*, 162, 378 (1950).
73. F. J. Hiorns, *British Chem. Eng.*, 15, 12, 1565 (1970).
74. R. H. Snow, *Ind. Eng. Chem.*, 61, 11, 102 (1969).
75. G. G. Brown, *Operaciones básicas de la Ingeniería Química*, Ed. Manuel Marín, Barcelona, 1955, Pág. 22; traducción del inglés de "Unit Operations, Ed. John Wiley & Sons, Nueva York.
76. A. Ratolifee, *Chem. Eng.*, 79, julio 10, 62 (1972).
77. Ch. W. Matthews, *Ibid.*, 79, julio 10, 76 (1972).
78. J. G. Gebbet, *British Chem. Eng.*, 6, Núm. 7, 613 (1971).
79. S. Germann y J. Morris *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 4, 157 (1932).
80. H. Harvey. *Pha. Spring. Meet. Paint. Symposs.*, 60 (1947).
81. F. Emmett y J. De Witt, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13, 28 (1941).
82. A. Pechugas y S. Gage, *Ibid.*, 18, 370 (1946).
83. R. Lea y G. Nurse, *J. Soc. Chem. Ind.*, 58, 277 (1939).
84. A. Dunn, *Ind, Eng. Chem., Anal. Ed.*, 2, 59 (1930).
85. R. Schweyer y E. S. Work, *Am. Soc. Testing Materials*, 41, 1 (1941).
86. *ASTM Designation E 11–39*, Part. IIIA., Pág. 730 (1946).
87. *ASTM Designation Núm. B214-46T*; G92-46; G136-46; D197-30; D392-38, D502-39.
88. *ASTM Designation* F20-33T, *Part IIIA*, Pág. 1219 (1946).
89. W. A. Roller, *H. S. Bureau of Mines, Tech. Pub.*, 490 (1931).
90. S. Andreasen, *Kolloid Z.*, 49, 253 (1929).
91. J. Loomis, *J. Am. Cer. Soc.*, 21, 393 (1938).
92. H. Klein, *Am. Soc. Testing Materials*, 41, 953 (1941).
93. R. W. Scheweyer, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14, 622 (1942).
94. A. Norton Speis, *J. Am. Soc. Cer.*, 21, 89 (1938).
95. S. Jacobsen y A. G. Sullivan, *Ind. Eng. Chem., Anal Ed.*, 18, 360 (1946).
96. L. Carman, *Soc. Chem. Ind., (London)*, 57, 225 (1938).

97. S. Ggeden y J. Smith *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 12, 479 (1940).
98. C. Stutz y P. Pfund, *Ind. Eng. Chem.*, 19, 51 (1927).
99. Emmet Brunauer, *J. Aif. Chem. Soc.*, 59, 1553 (1937).
100. A. Jura y H. L. Earkins, *Ibid.*, 66, 1356 (1944).
101. R. C. Heywood, *Proc. Inst. Tech. Engr. (London)*, 140, 257 (1938).
102. S. Austin, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11, 334 (1939).
103. R. Hatch y A. Cheate, *J. Franklin Inst.*, 207, 369 (1929).
104. R. Hatch, *Ibid.*, 215, 27 (1933).
105. R. Lapple, *Heating Piping Air Cond.*, 18, 108 (1946).
106. J. Carman, *Trans. Inst. Chem. Engrs., (London)*, 15, 150 (1937).
107. J. H. Perry, *Chemical Engineer's Handbook*, 3a. Ed., McGraw-Hill Book Co., 1950, Pág. 1123.
108. E. Kohn, *Eng. Air. Eng. J.*, 13 (1), 48 (1941).
109. L. Fowle, *Rock Prod.*, 43, 3, 29 (1940).
110. A. Dasher, *Directions of Lab. Min. Sizing.*, U.S. Bureau of Mines, I.C. 7224 (1942).
111. R. Weining, *Col. School Mines Cuart*, 28, (3) (1933).
112. F. Kohn, *Food Ind.*, 13, 48 (1941).
113. R. C. Heywood, *Engineering*, 146, 192 (1938).
114. F. S. Work, *Chem. Met. Engrs.*, 45, 247 (1938).
115. A. C. Watson, *Anal. Chem.*, 20, 576 (1948).
116. L. S. Thomson, *Proc. Amer. Soc. Testing Materials*, 10, 601 (1910).
117. A. Gamble y R. Barnett, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9, 310 (1937).
118. S. Jacobsen y A. C. Sullivan, *Ibid.*, 19, 855 (1947).
119. S. Jacobsen y A. C. Sullivan, *Ibid.*, 18, 360 (1946).
120. M. Hausen y W. Reed, *J. Phys. Chem.*, 40, 1169 (1936).
121. S. Svedberg, *Colloid Chemistry*, Nueva York, 1928 (Chem. Catalog Co.).
122. R. D. Cadle, *Particle Size*, Reinhold Ed., 1968, Pág. 124.
123. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 2a. Ed., Interscience Ed. —John Wiley & Sons (1967).
124. Blake, *J. Soc. Chem. Ind.*, 68, 138 (1949).
125. Gesener, *Kollod. Zeitschr.*, 38, 115 F (1926).
126. E. Berl, *Chemische Ing., Technik, III*, Berlín, 1935, Pág. 71.
127. Wadell, *Physics*, 5, 281 (1934).
128. A. M. Gaudin, *Principles of mineral dressing*, McGraw-Hill Co., Nueva York, 1939, Pág. 129.
129. E. L. Piret, *Chem. Eng. Progr.*, 49, 2, 55 (1953).
130. Orr y Dallavalle, *Fine Particle Measurement*, McGraw-Hill Co., Nueva York (1960).

Capítulo 32

Mezclado y Agitación

AURELIO R. HERNANDEZ

32.1. INTRODUCCION

Esta operación es una de las más antiguas y en la actualidad probablemente sea una de las más difundidas, ya que la mayoría de las industrias químicas modernas suponen en una o varias etapas del proceso, la mezcla de sustancias con algún fin determinado. De la eficacia con que se realiza tal mezcla ha de depender seguramente, que el proceso se realice en forma correcta o no.

No obstante su importancia, es también una de las operaciones menos conocidas y ello se debe a su extrema complejidad por la gran variedad de situaciones que pueden plantearse.

Las principales aplicaciones del mezclado son las siguientes:

- Mezcla de sólidos.
- Mezcla de sólidos y líquidos formando pastas.
- Suspensión de sólidos en líquidos.
- Dispersión de líquidos inmiscibles (emulsificación).
- Disolución de sólidos, líquidos o gases.
- Contacto entre fases con miras a su reacción química (aumento de superficies de contacto).
- Homogeneización de concentraciones.
- Homogeneización de temperaturas (calentamiento o enfriamiento).

32.2. CLASIFICACION DE LOS SISTEMAS DE MEZCLADO

De acuerdo a la naturaleza de los componentes de la mezcla es posible distinguir los siguientes sistemas:

I. Sistemas líquidos de una sola fase.
II. Sistemas líquidos de dos fases.
III. Sistemas gas-líquido.
IV. Sistemas sólido-líquido.
V. Sistemas sólido-sólido.

El sistema tipo I supone condiciones homogéneas y nuestro objetivo puede ser la mezcla íntima de dos o más líquidos miscibles, ya sea, puros o soluciones, o bien facilitar procesos de transferencia de calor para homogeneizar temperaturas en nuestro sistema, o provocar calentamientos o enfriamientos (transferencia de o hacia el exterior). Los otros sistemas II al IV, son sistemas heterogéneos en donde los objetivos pueden ser dispersiones de una fase en otra, ya sea, para solubilizar o incrementar áreas interfaciales en reacciones químicas o procesos difusionales, como también facilitar transferencias de calor entre las fases desde o hacia el exterior. La mezcla de sólidos entre sí, presenta características propias.

32.3. SISTEMAS LIQUIDOS DE UNA SOLA FASE

A. Equipos

El equipo estándar para agitación o mezcla en fase líquida, es un tanque con un agitador rotatorio y si bien las variaciones de tal esquema son numerosas, los principios básicos involucrados son en todos los casos, derivaciones de los estudiados en dinámica de fluidos. Cuando se estudia el comportamiento de un agitador, de cualquier tipo que sea, se encuentra que existe una íntima y muy compleja relación entre la eficiencia del equipo, las propiedades del material a tratar, la geometría del equipo y las condiciones operativas (1). Como era de esperar, se halla que, al aumentar la viscosidad del líquido, o la densidad total del material o la diferencia de densidades entre las fases, se hace más difícil la operación.

En general, los materiales muy viscosos, pastas, plásticos, se tratan en régimen discontinuo, en tanto los materiales livianos permiten su tratamiento continuo.

Una clasificación de los equipos podría ser la siguiente (9, 17, 37, 59, 75, 79, 92, 109 y 111):

a. *Mezcladores de Flujo*

Los gases y en ocasiones ciertos líquidos, pueden mezclarse si se los hace pasar a través de una misma boquilla o bien introduciendo uno de ellos, por medio de un eyector, en una corriente continua del otro.

A veces, se recurre al burbujeo de un gas soplado en el fondo de un tanque para agitar a líquidos allí contenidos (5, 35, 38, 40, 41, 69).

Los líquidos pueden mezclarse haciéndolos pasar juntos a través de una bomba centrífuga.

b. *Agitadores Rotatorios*

Dentro de esta clase de agitadores podemos establecer tres categorías principales:

i. *A propulsores*

Del tipo de las hélices marinas, son aptos para líquidos livianos. Generan fundamentalmente un flujo axial en el material, originando una corriente cilíndrica, con gran turbulencia en su interior, la que avanza hasta chocar con los contornos del recipiente. Llevan entonces su influencia a considerables distancias y en ese recorrido captan nuevas porciones de líquidos. La energía mecánica que el agitador transmitió al líquido, provocando turbulencia y transporte a distancia, de materia, va disipándose lentamente como transferencia de momento a las capas más lentas de fluido.

Acompañando a este movimiento axial, unidireccional, habrá siempre otro de menor magnitud, en sentido radial.

Estos agitadores, según los líquidos a tratar, operan desde 400 rpm hasta 1 800 rpm los más pequeños. Sobre un mismo eje pueden montarse varios agitadores de este tipo. La forma, número y curvatura de las aletas de la hélice, presenta gran variación según los distintos modelos lo que puede verse en las Figs. 32.1, 32.2, 32.3, 32.4, 32.5, 32.6 y 32.7.

ii. *A paletas*

De gran sencillez en su construcción, consisten en dos o más paletas, de diámetro apreciable (40 a 80% del diámetro del tanque), horizontales o verticales, que giran a bajas velocidades (20 a 150 rpm) montadas sobre un eje Figs. 32.8, 32.9, 32.10, 32.11 y 32.12.

Empujan al material y crean un flujo netamente circular alrededor del eje de rotación (predominio de los componentes tangenciales sobre los radiales) manteniendo las capas adyacentes en sus respectivos planos horizontales con muy poco o nada de mezcla entre ellas. Esta tendencia a la estratificación se acentúa con los líquidos muy viscosos. El agregado de aletas cortacorrientes o deflectores, modifica favorablemente la situación, aumentando los procesos de corte en el fluido. La incorporación a las paredes del tanque de tales deflectores aumenta el consumo de potencia del agitador.

Para trabajos pesados, las paletas se diseñan siguiendo el contorno del recipiente y rotan dejando una claridad mínima entre agitados y pared, de manera de raspar cualquier depósito que pudiera acumularse (agitadores tipo ancla) (Figs. 32.13, 32.14, 32.15, 32.16 y 32.26).

iii. *A turbinas*

Se trata de rodetes de bombas centrífugas, sin la carcaza, trabajando directamente sumergidos en el líquido. El material es tomado

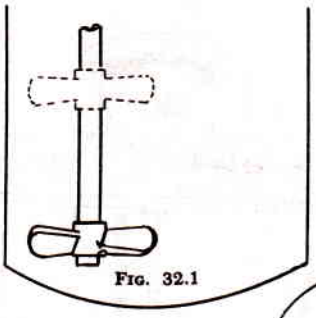


FIG. 32.1

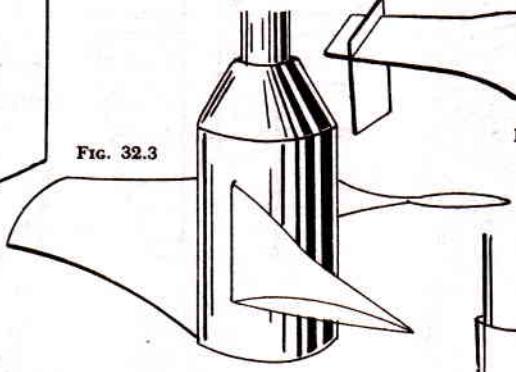


FIG. 32.3

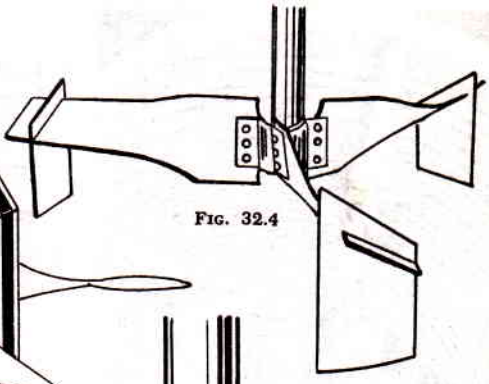


FIG. 32.4

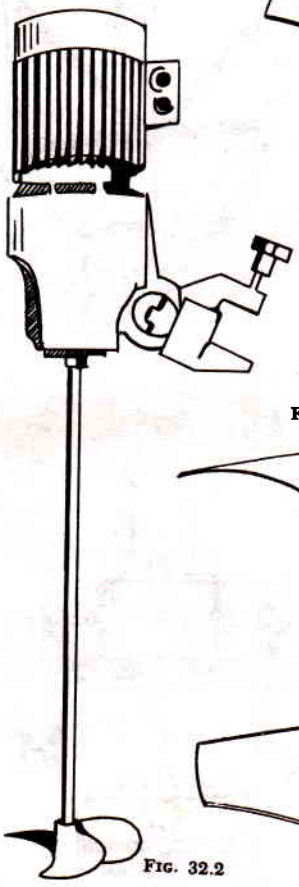


FIG. 32.2

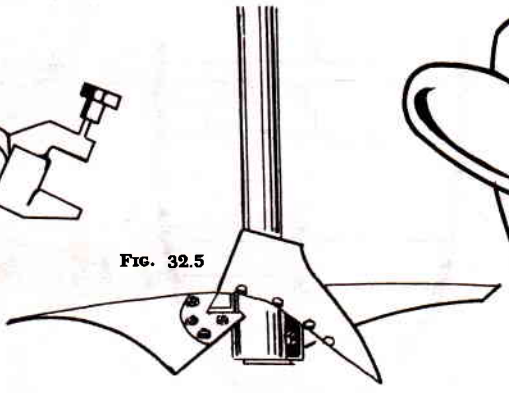


FIG. 32.5

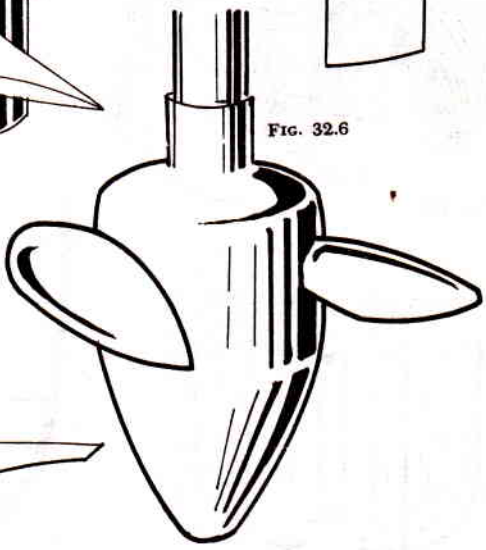


FIG. 32.6

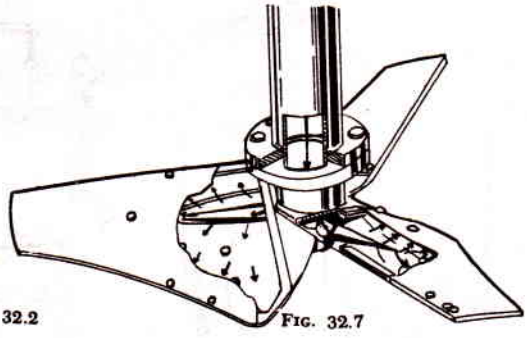


FIG. 32.7

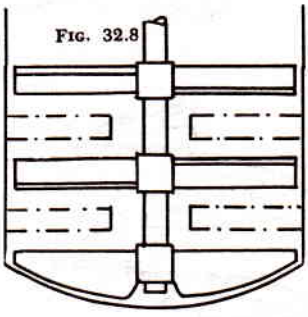


FIG. 32.8

FIG. 32.1. Agitador a hélice.

FIG. 32.2. Agitador a hélice con motor para apoyar en borde de tanque.

FIG. 32.3. Agitador con un tubo central hueco a cuyo través pasa el fluido; lleva tres aletas con formas y curvaturas distintas que aumentan la cantidad de flujo por unidad de potencia entregada al agitador.

FIG. 32.4. Agitador con estabilizadores en cada aleta del mismo. Ellas permiten que se aplique más potencia para un determinado diámetro de agitador.

FIG. 32.5. Agitador con tres aletas de curvaturas distintas, mucho más anchas contra el eje que en el borde, aseguran máximo flujo con mínimos esfuerzos mecánicos cortantes.

FIG. 32.6. Agitador con tres a ocho aletas de curvaturas variables con cuerpo central aerodinámico.

FIG. 32.7. Agitador de aletas huecas con orificios para dar salida a gases, que se alimentan desde el eje hueco. Tiene forma parecida a las alas de los aviones. Permite dispersiones de gases en líquidos.

FIG. 32.8. Agitador a paletas.

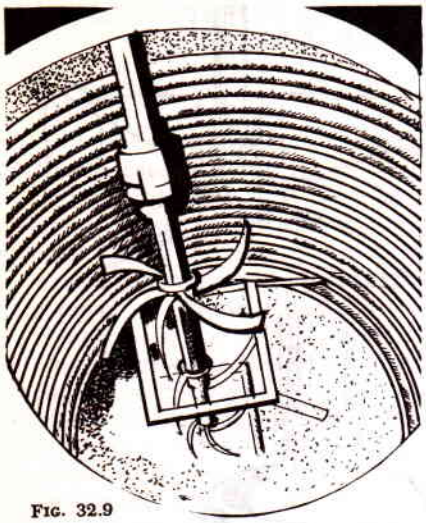


FIG. 32.9

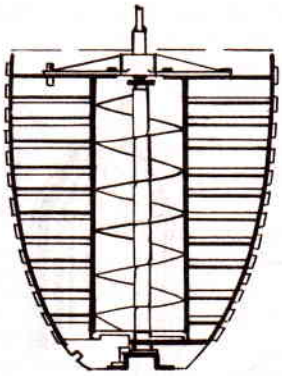


FIG. 32.12

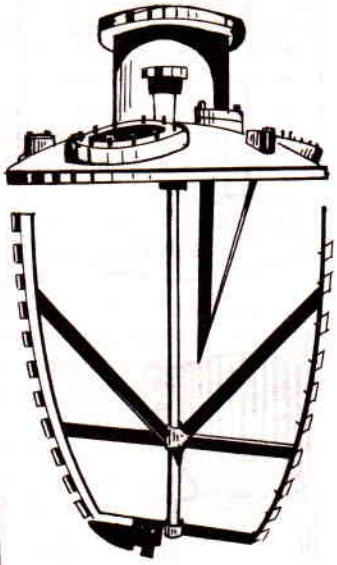


FIG. 32.15

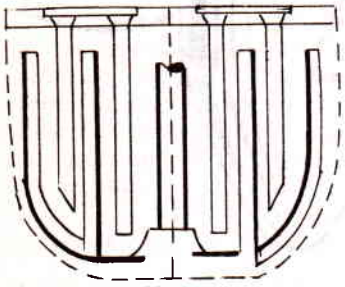


FIG. 32.13

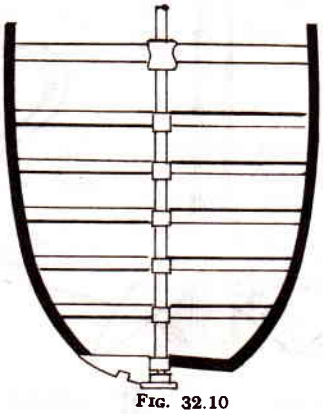


FIG. 32.10

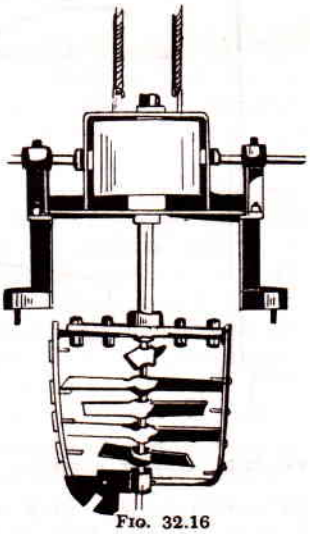


FIG. 32.16

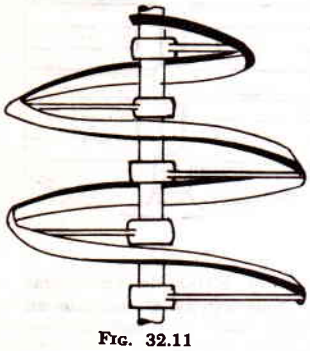


FIG. 32.11

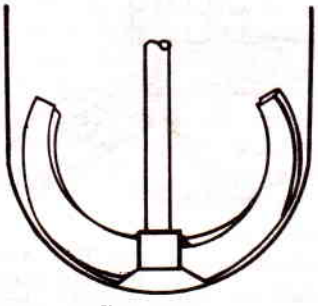


FIG. 32.14

FIG. 32.9. Agitador a paletas curvas en tanque con serpentín calefactor.

FIG. 32.10. Agitador a paletas con raspador para fluidos viscosos.

FIG. 32.11. Agitador a cinta espiral, trabajo suave.

FIG. 32.12. Agitador que combina las características de los agitadores de las Figs. 32.10 y 32.11.

FIG. 32.13. Agitador a paletas verticales con raspador tipo ancla.

FIG. 32.14. Otro modelo de agitador tipo ancla.

FIG. 32.15. Agitador a paletas con raspadores de pared y fondo.

FIG. 32.16. Agitador con similar mecanismo que el de la Fig. 32.15 pero con otro tipo de paletas y raspadores.

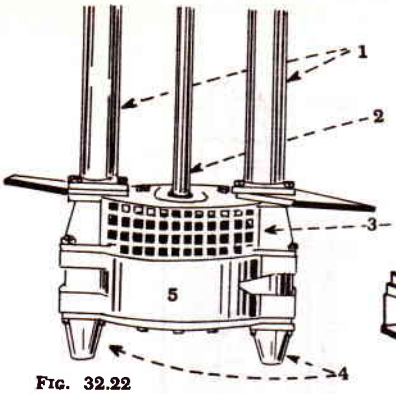


FIG. 32.22

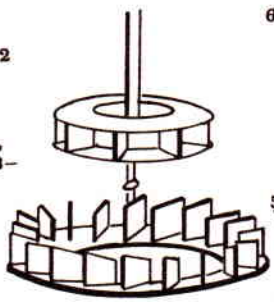


FIG. 32.18

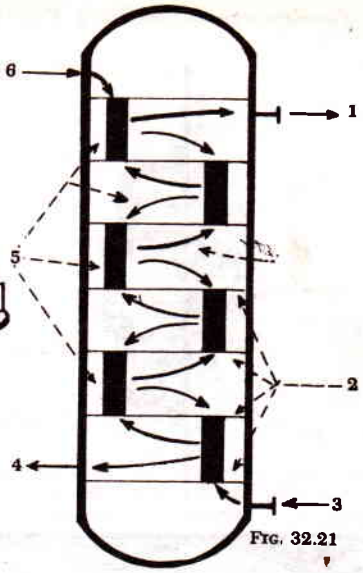


FIG. 32.21

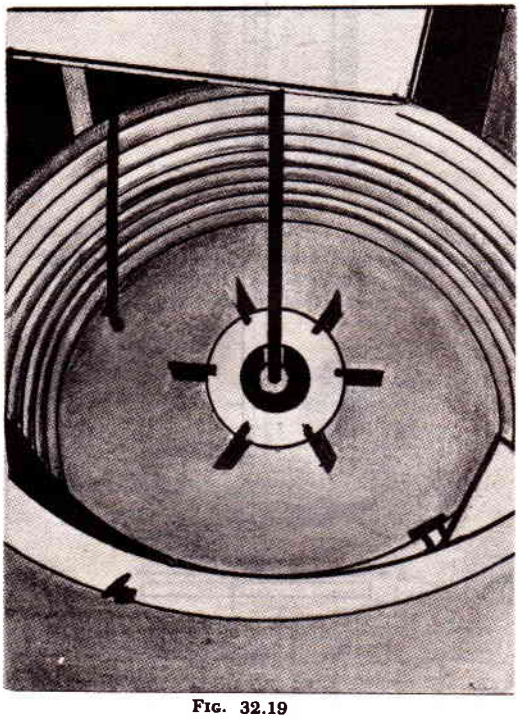


FIG. 32.19

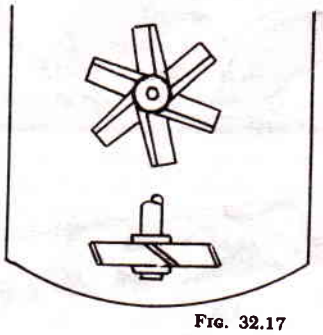


FIG. 32.17

FIG. 32.17. Agitador a turbina.

FIG. 32.18. Agitador a turbina cubierta.

FIG. 32.19. Agitador a turbina en tanque con serpentín calefactor y aletas deflectoras.

FIG. 32.20. Agitador con dos troncos de cono que toman el fluido y lo lanzan contra un elemento central que ejerce gran turbulencia. Giran entre 1 800 a 3 600 rpm. Aptos para líquidos con viscosidades hasta 50 000 cp.

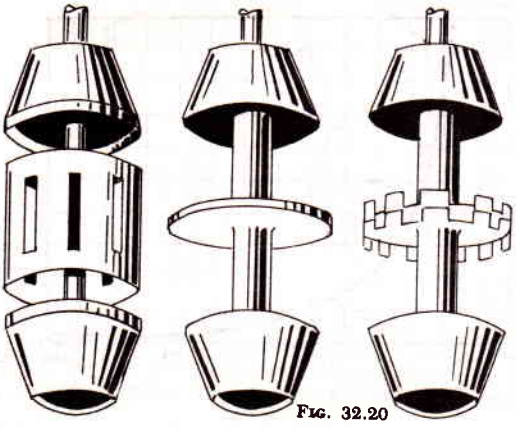


FIG. 32.20

FIG. 32.21. Agitador con mezcladores a conos instalados en una columna de extracción líquido-líquido, dividida en compartimientos de manera de succionar de uno y expeler en el otro con intervalos cortos de tiempo para coalescencia de la mezcla. 1, salida de líquido liviano; 2, separadores; 3, entrada de líquido liviano; 4, salida de líquido pesado; 5, mezcladores; 6, entrada de líquido pesado.

FIG. 32.22. Agitador que consta de una bomba centrífuga que succiona por encima del mismo, descargando a través de dos boqueras dirigidas hacia abajo. En particular indicado para sólidos difícil de mojar. La suspensión se alimenta a la rejilla de succión de la bomba y los sólidos se suspenden correctamente y mojan a su paso a través de la bomba. 1, soportes; 2, eje agitador; 3, rejilla que cubre la boca de succión; 4, boquillas eyectoras; 5, bomba centrífuga.

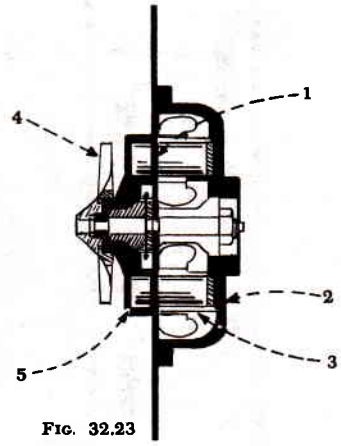
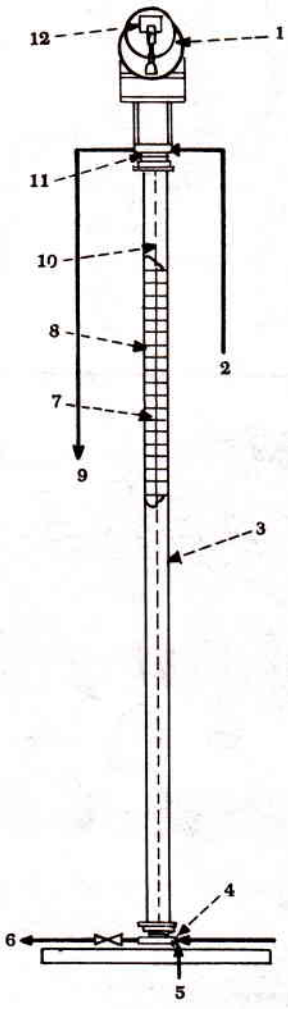


FIG. 32.23

FIG. 32.24

FIG. 32.23. Agitador que se inserta directamente en la pared del tanque con una placa no magnética aislante que asegura estanqueidad. Muy compacto, con eje muy pequeño y agitador de una sola pieza. Alta velocidad produciendo una relación elevada de efectos de corte a flujo. 1, pared del tanque; 2, carcaza; 3, stator; 4, agitador; 5, rotor. La sección de la izquierda queda en el interior del tanque, mientras que la derecha queda al exterior del mismo.

FIG. 32.24. Agitadores sin partes móviles. Bruscos cambios de dirección, contracciones y ensanchamientos, división de una corriente en varias que luego se vuelven a unir, son los medios de conseguir una mezcla íntima. Indicados expresamente para líquidos viscosos de no mucha diferencia entre sus viscosidades.



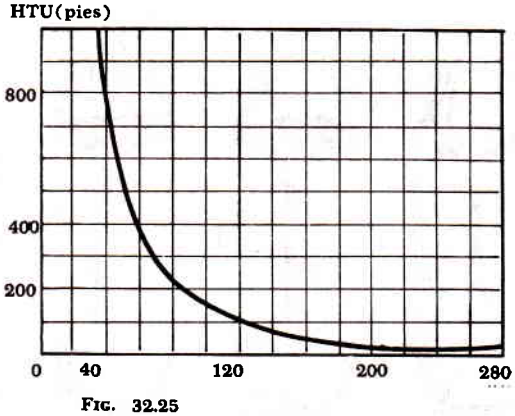


FIG. 32.25

FIG. 32.25. Agitadores con columna pulsante provista de platos perforados que son hechos oscilar hacia arriba y abajo de un eje hueco. Alta eficiencia en el contacto de las fases, tal como se deduce del diagrama que muestra la variación en la altura de la unidad de transferencia (pies) con el número de ciclos de oscilación por minuto. 1, oscilador; 2, entrada de líquido pesado; 3, columna; 4, entrada; 5, entrada de líquido liviano; 6, salida de líquido pesado; 7, espacios; 8, platos 9, salida de líquido liviano; 10, eje; 11, sección de entrada; 12, ajuste de carrera.

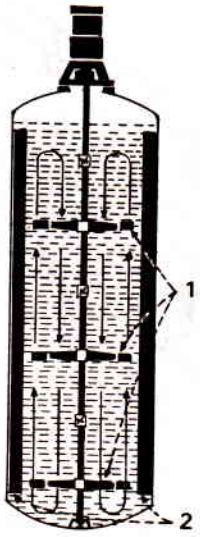


FIG. 32.26. Agitador a paletas con curvaturas que aseguran flujo hacia arriba en los bordes y hacia abajo en el centro. 1, agitadores con curvatura opuesta; 2, deflectores.

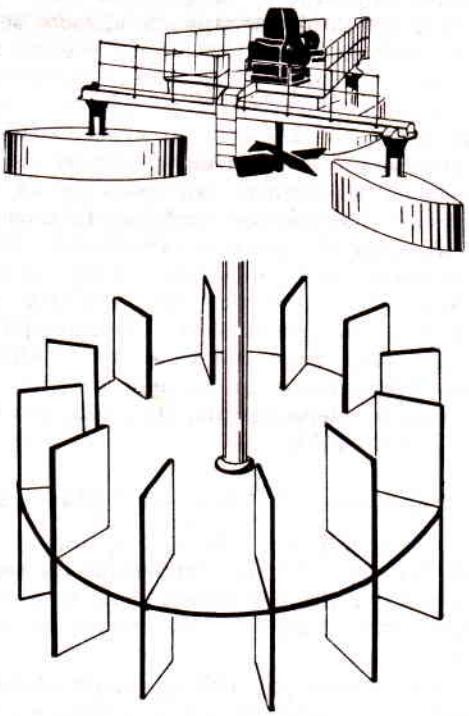


FIG. 32.27. Agitadores para aireación de piletas en tratamientos de aguas residuales o fermentadoras. Los dos tipos trabajan justo por debajo de la superficie libre del líquido y tienen diámetros apreciables.

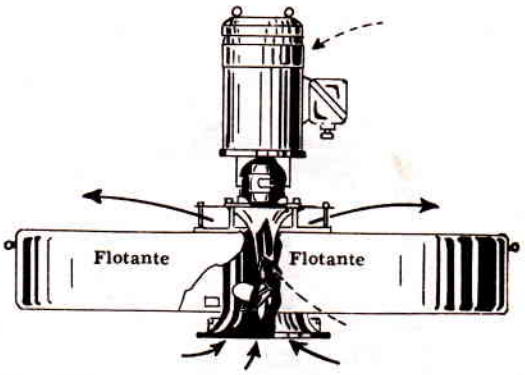


FIG. 32.28. Agitador de diámetro más reducido que los de la Fig. 32.27. Tiene una toma para succionar el líquido por debajo y lo lanza por arriba como lluvia. El mezclador es de tipo a hélice insertado en un tubo hueco.

axialmente y luego de ser acelerado en los álabes del agitador, es descargado tangencialmente, con gran alcance. Si los álabes se curvan en forma adecuada, se puede modificar la corriente líquida descargada, de modo de comunicarle ciertos componentes axiales. El mismo efecto se consigue por agregado al tanque de aletas cortacorrientes (Figs. 32.17, 32.18 y 32.19). Las turbinas se hacen girar a gran velocidad, con diámetros que oscilan entre el 20 y el 50% del diámetro del tanque con relativamente bajos consumos de potencia.

Se utilizan para líquidos de baja viscosidad y en tanques no demasiado grandes.

Los modelos de Figs. 32.3, 32.4, 32.5, 32.6 y 32.7 buscan de producir predominio de flujo axial, o sea, diseños de flujo con corrientes fluidas que parten del agitador y siguen la dirección de su eje. Se utilizan en sistemas que requieren una baja relación entre esfuerzos cortantes y flujo creado. Los esfuerzos mecánicos de corte se comunican al fluido únicamente a nivel de las superficies de las aletas del agitador.

Los modelos 32.20, 32.21, 32.22 y 32.23 se utilizan para obtener un flujo limitado, con gran velocidad y apreciables cortes en el líquido. Se crea así gran turbulencia en los bordes del chorro de fluido generado, la que se aprovecha para provocar la dispersión de un fluido en otro.

En las Figs. 32.24, 32.25, 32.26, 32.27, 32.28 y 32.29 pueden verse otros modelos.

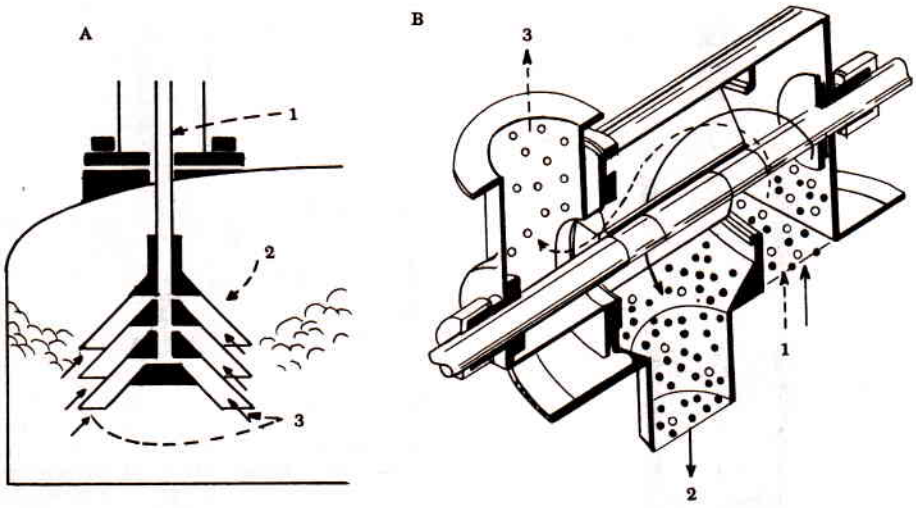


FIG. 32.29. Agitadores que actúan rompiendo la espuma. Tienen amplia difusión, especialmente en procesos fermentativos. Se muestran dos modelos; A, con conos rotatorios que fuerzan al líquido a volver al tanque a través de los delgados espacios que separan los conos. El gas se envía fuera del tanque a través del eje hueco. En el otro, B, una serie de aletas longitudinales rotando sobre un eje rompen la espuma y hacen volver el líquido al recipiente y expulsan al gas afuera. A, 1. eje; 2, conos rotatorios; 3, entrada de espuma. B, 1, espuma; 2, líquido; 3, gas.

B. Mecanismo del Mezclado

La operación de mezclado es el resultado de mecanismos distintos que actúan simultáneamente. Es así posible distinguir las acciones siguientes:

- — Transferencia de materia a distancias apreciables, con esquemas de flujo definidos y observables a simple vista mediante técnicas adecuadas de iluminación.
- — Transferencia de materia a distancias pequeñas, por efecto de la turbulencia, en escala microscópica (83, 106).
- — Difusión molecular, por los movimientos propios de las moléculas individuales.

De modo que en un recipiente con un líquido agitado por un mecanismo rotatorio, a las corrientes principales de flujo, que dicho mecanismo crea por su aporte de energía mecánica, se superponen flujos fluctuantes locales, que varían en dirección e intensidad con el tiempo (10, 46, 50, 58, 84).

Esto hace que, si bien por aplicación de los principios básicos de la Dinámica de Fluidos, se puedan escribir las ecuaciones diferenciales correspondientes al flujo principal, las mismas no pueden ser integradas por indeterminación de las condiciones límites (contornos). Es por esta razón que en el estudio de los sistemas agitados se ha recurrido al uso de modelos como única manera de abordar el problema. Este enfoque si bien permite describir en general el fenómeno en un equipo convencional, simple, no resuelve el problema particular de un agitador determinado, en razón de los numerosos factores que modifican la situación (presencia de aletas cortacorrientes, distintos tipos de impulsores cada uno con diferente turbulencia, geometría del recipiente que altera los recorridos de las corrientes principales, falta de conocimiento de la turbulencia microscópica en las inmediaciones del impulsor y lejos de éste, etc.) (23, 53, 135, 149, 158, 159).

C. Esquemas de Flujo en Agitadores

Varios trabajos (10, 11, 12, 13, 44, 49, 52, 84, 90, 105), han confirmado los esquemas de flujo principales para recipientes con líquidos agitados por impulsores rotatorios.

Para hélices propulsoras, paletas planas y turbinas a álabes planos, montadas en ejes verticales, centrados en tanques cilíndricos, sin aletas cortacorrientes, se observa una fuerte tendencia del líquido a rotar como un todo, formando un vórtice alrededor del

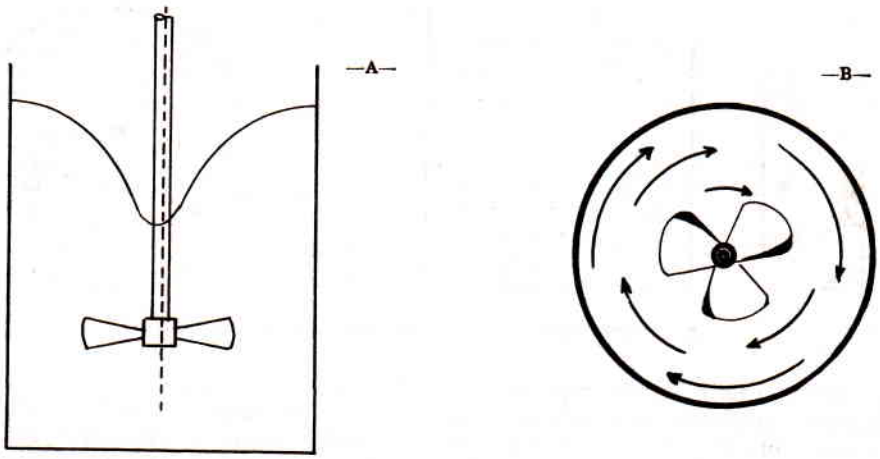


FIG. 32.30. A, corte vertical de un agitador sin cortacorrientes en funcionamiento, que muestra la formación del vórtice. B, corte transversal del mismo.

eje (predominio del componente tangencial). A medida que aumenta la velocidad del rotor se debe aplicar más potencia y el vórtice se va haciendo más profundo, hasta alcanzar al impulsor. A partir de ese momento, parte del impulsor se hará girar en el aire y por ello el consumo de potencia comienza a disminuir. Este ejemplo corresponde a una disposición que raramente se utiliza, ya que es evidente la estratificación de las capas líquidas, sin mezcla en sentido perpendicular. Sólo con líquidos de alta viscosidad (más de 20 000 cpoises), en razón de su alta resistencia interna, no se produce vórtice (Fig. 32.30).

Si el agitador es del tipo propulsor o turbina con aletas curvadas, habrá algo de flujo vertical, dependiendo de la geometría del sistema y de las condiciones operativas de la intensidad de tales componentes.

Por agregado de deflectores verticales, a lo largo de las paredes del recipiente (81) se modifica la situación descrita, por creación de corrientes verticales y radiales, pero sin eliminar totalmente el flujo rotacional (44, 52, 84) (Fig. 32.31).

Igual resultado se logra en el caso de turbinas, utilizando anillos difusores que envuelven los álabes y obligan a descargar las corrientes generadas en dirección radial. Al mismo resultado se ha llegado por instalación de una aleta cruciforme en el piso del tanque (76) por debajo del impulsor.

En ocasiones, para evitar el uso de aletas y el consiguiente mayor consumo de potencia, se recurre a la implantación del eje del impulsor en forma excéntrica e inclinado o bien horizontal (62, 63, 81) (Fig. 32.32).

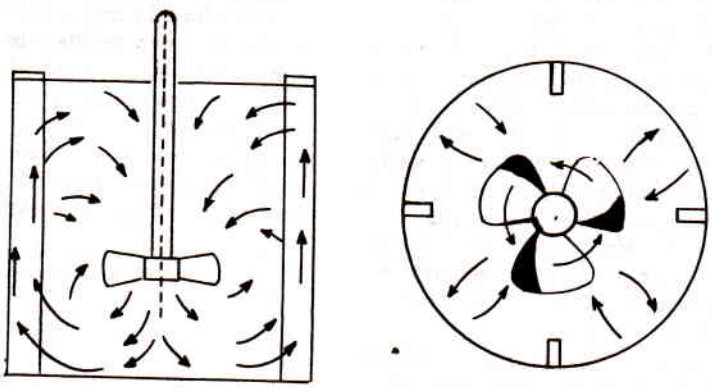


FIG. 32.31. Cortes vertical y transversal de un agitador rotatorio con deflectores.

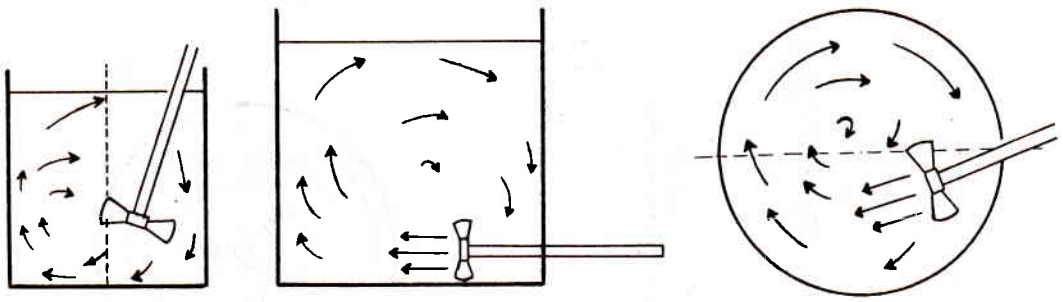


FIG. 32.32. Distintas posiciones del agitador rotatorio.

Para obtener determinados esquemas de flujo, pueden introducirse modificaciones en la estructura interna del recipiente o dar a éste formas especiales (14, 15, 44, 71).

La presencia de serpentines internos para calefacción o enfriamiento, también debe tenerse en cuenta al considerar los posibles esquemas de flujo.

La mayoría de los trabajos que han permitido fijar los esquemas anteriores de flujo, han tenido como sistemas a aquellos de una sola fase líquida. Los otros casos enumerados al comienzo, con más de una fase presente, si bien en los últimos años han merecido mayor atención y originado interesantes experiencias, falta aún mucho por esclarecer respecto a ellos y por eso, la mejor aproximación a los esquemas de flujo que les pudieran corresponder, es tomar como válidos los correspondientes a sistemas de una sola fase (2, 80, 81, 82, 84 90, 91, 104).

D. Consumo de Potencia

Los requerimientos de potencia en sistemas agitados de una sola fase líquida, han merecido mucha atención y tenemos numerosos trabajos cada uno en determinado aparato y cubriendo distintos aspectos de la operación. En general, se ha buscado correlacionar los consumos de potencia a variables geométricas del sistema (diámetro y forma del tanque, tipo de agitador, diámetro del agitador y relación con el del tanque, número, tipo y dimensiones de paletas del impulsor, presencia o no de aletas cortantes e influencia de su número y posición relativa, etc.); a variables de líquido (densidad y viscosidad) o a condiciones operativas (velocidad del agitador).

De acuerdo a la propuesta de Rushton y colaboradores (30, 81) el enfoque más acertado hasta el presente, para resolver problemas de cálculo de potencia es la utilización del Análisis Dimensional, herramienta valiosísima para correlacionar y utilizar datos científicos e ingenieriles. Esta técnica, que nos permite expresar el comportamiento de un sistema físico en término del menor número de variables independientes, aplicado al caso de movimiento de fluidos en sistemas agitados, nos va a conducir a una ecuación adimensional conteniendo grupos adimensionales formados por las variables y constantes físicas que intervienen en el proceso. Algunos de tales grupos adimensionales representan relaciones entre fuerzas aplicadas y aquellas que se les oponen, propias del sistema.

Ya conocemos el Número de Reynolds, como relación de fuerzas inerciales a fuerzas cortantes, $v \cdot D \cdot \rho / \mu$. Otros grupos representan relaciones entre dimensiones lineales del sistema, esto es, factores de forma, obtenidos dividiendo todas las dimensiones significativas del sistema por una de ellas, la más característica. De este modo, sistemas de distinto tamaño e igual forma geométrica, tendrán los mismos valores de factores de forma (sistemas geométricamente semejantes).

Por aplicación del Análisis Dimensional a tales sistemas agitados de fluidos newtonianos se llega a la expresión:

$$\frac{P}{N^3 \cdot D_a^5 \cdot \rho} = \oint \left(\frac{N^2 \cdot D_a \cdot \rho}{\mu}, \frac{N^2 \cdot D_a}{g} \right) \quad [1]$$

siendo:

P = potencia consumida
D_a = diámetro del agitador

N = número de revoluciones del agitador
ρ, μ = densidad y viscosidad del líquido
g = aceleración de la gravedad.

Si no se tratara de sistemas geométricamente semejantes, la expresión anterior se complicaría con la aparición de los factores de forma y tomaría entonces la forma:

$$\frac{P}{N^3 \cdot D_a^5 \cdot \rho} = \oint \left(\frac{N \cdot D_a^2 \cdot \rho}{\mu}, \frac{N^2 \cdot D_a}{g}, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5, \lambda_6 \right) \quad [2]$$

siendo λ_1, λ_2, λ_3, λ_4, λ_5, λ_6 los factores de forma según la geometría del sistema (Fig. 32.33).

El primer grupo adimensional, es el llamado Número de Potencia y representa la relación de fuerzas de arrastre (a las que es proporcional P) con las fuerzas inerciales.

$$P_o = \frac{P}{N^3 \cdot D_a^5 \cdot \rho} \quad [3]$$

El segundo grupo no es más que un número de Reynolds modificado, ya que el producto $N \cdot D_a = v$ representa la velocidad periférica, en el borde de la aleta del agitador de diámetro D_a, y el cociente representa la relación de fuerzas inerciales a viscosas. El último grupo adimensional es el llamado Número de Froude, Fr, representando la relación de fuerzas inerciales a gravitacionales. Este número aparece en los sistemas fluidos donde hay superficie libre en contacto con una fase gaseosa (aire) y donde pueden producirse ondas por desplazamientos hacia arriba o hacia abajo de partículas líquidas (formación de vórtices y olas) en contra o a favor de g. De ahí la importancia que tiene en problemas de Ingeniería Naval (133, 136).

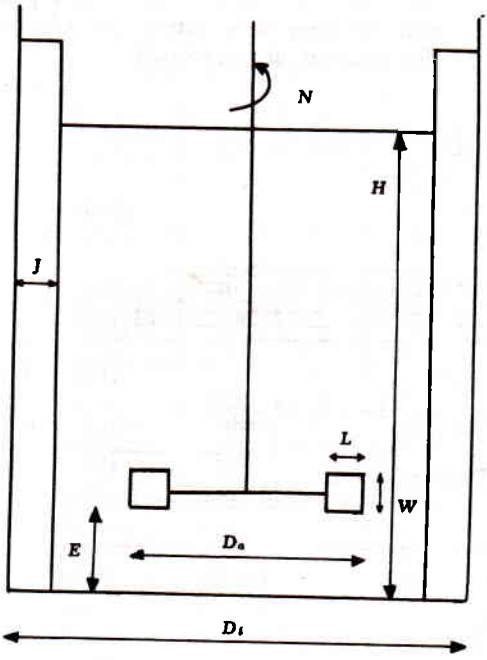


FIG. 32.33.

En aquellos sistemas de líquidos agitados en recipientes donde se impide la formación de vórtices por implantación de aletas cortacorrientes, o con líquidos de muy alta viscosidad que tampoco lo originan, el Fr puede ignorarse, ya que su influencia es despreciable (20, 21, 22, 110).

Rushton, Mack y Everett (82) han propuesto la siguiente correlación para sistemas de fluidos agitados:

$$P_o = K \cdot \mathrm{Re}^m \cdot \mathrm{Fr}^n \quad [4]$$

$$P_o = K \cdot \mathrm{Re}^m \cdot \mathrm{Fr}^n \cdot \lambda_1^p \cdot \lambda_2^q \cdot \lambda_3^r \cdot \lambda_4^s \cdot \lambda_5^t \cdot \lambda_6^w \quad [5]$$

Los valores de K, m, n, p, q, r, s, t, w, no son constantes, dependiendo de la geometría del sistema y de las condiciones operativas. Esto limita en parte, el valor de la propuesta de Rushton, lo que no impide que esta técnica sea la más valiosa que poseemos por el momento para encarar una situación tan compleja como la que estamos considerando.

Los datos experimentales suelen presentarse en forma de gráficos de P_o *versus* Re o bien de $P_o \cdot \mathrm{Fr}$ *versus* Re (Figs. 32.34, 32.35 y Cuadro 32.I). De la observación de tales gráficos se puede deducir lo siguiente:

a) el exponente m varía entre -1 en la región de régimen laminar, hasta 0 en los sistemas a plena turbulencia, para mezcladores con aletas cortacorrientes;

b) el fluido está en condiciones de régimen laminar para valores de Re < 10 y en condiciones de régimen turbulento para

Re mayores de 100 a 1 000 según sea la geometría del sistema;

c) a bajos valores del Re existe una dependencia evidente del P_o con la viscosidad siendo nula la influencia de ρ (flujo laminar). La situación se invierte por completo a altos valores del Re (flujo turbulento) con predominio de la densidad sobre la viscosidad. Ello ocurre a través de una zona de transición en que va disminuyendo la influencia de una y aumentando la de la otra. Esta zona de transición es muy amplia y varía mucho de un sistema a otro;

d) para sistemas a bajos valores del Re (menores de 300) o provistos de aletas cortacorrientes, o con eje inclinado para el agitador, no se produce vórtice, con lo que $n = 0$ siendo entonces $P_o = k\ \mathrm{Re}^m$.

En ausencia de aletas cortacorrientes, cuando se produce vórtice se ha propuesto:

$$n = \frac{a - \log N \cdot D^2{}_a \cdot \rho/\mu}{b} = \frac{a - \log \mathrm{Re}}{b} \qquad [6]$$

donde a y b dependen de la geometría del sistema.

e) a medida que el Re pasa de valores cercanos a 10 hasta 10^4 hay una zona de transición en la que la curva se va aplanando y para algunos casos llega a pasar por un mínimo para valores del Re alrededor de 250/300;

f) para valores del Re superiores a 10^4 las curvas son planas para sistemas con aletas y continúan disminuyendo para sistemas sin aletas cortacorrientes;

$$\mathrm{Re} < 10 \qquad P \simeq \oint D^3{}_a \cdot N^2 \cdot \mu \qquad [7]$$
(cualquier sistema)

$$\mathrm{Re} > 10^4 \qquad P \simeq \oint D^5{}_a \cdot N^3 \cdot \rho \qquad [8]$$
(sistemas con aletas)

g) en sistemas con aletas cortacorrientes variaciones en la relación D_t/D_a no tienen mayor efecto;

h) la profundidad del líquido contenido en el recipiente agitado no tiene mayor efecto;

i) al cambiar J cambia la forma de la curva;

j) variaciones en el número, ancho o longitud de las aletas cortacorrientes alteran el consumo de potencia. Al aumentar esos valores se incrementa la potencia consumida;

k) para líquidos no newtonianos se encuentra un comportamiento muy similar y las correlaciones anteriores pueden utilizarse si se introducen adecuados factores de corrección.

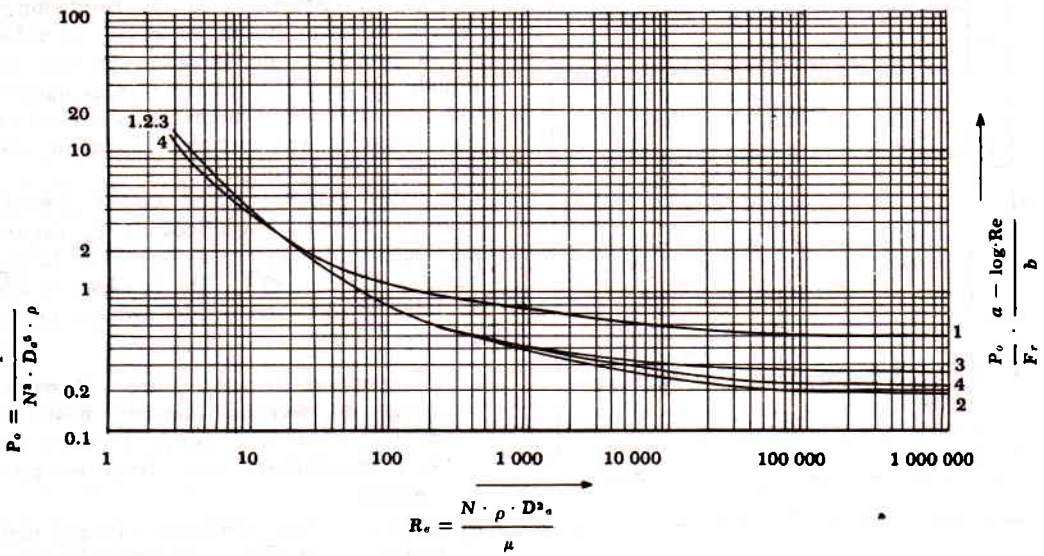


FIG. 32.34. Consumo de potencia de agitadores en tanques sin cortacorrientes (82)

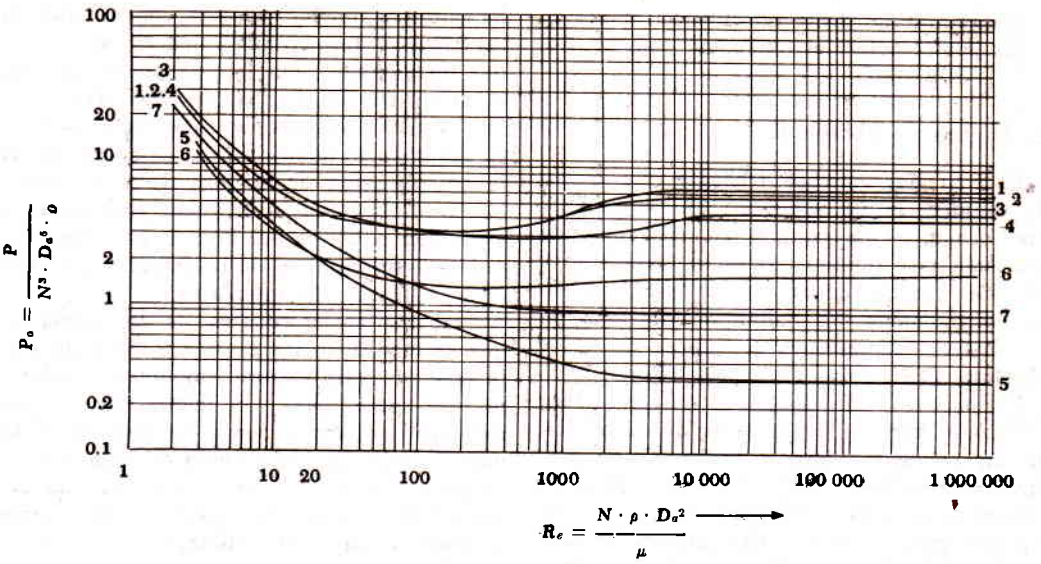


FIG. 32.35. Consumo de potencia de agitadores en tanques con cortacorrientes (82).

CUADRO 32.I. CARACTERISTICAS DE LOS AGITADORES CORRESPONDIENTES A LAS FIGS. 32.34 y 32.35

Curva	Tipo de agitador	D_t/D_a	H/D_a	E/D_a	Deflectores		
					No.	J/D_a	Ref.
1	Turbina con 6 aletas planas $L = 0.25\,D_a$ $W = 0.2\,D_a$	3	2.7 — 3.9	0.75 — 1.3	4	0.17	82
2	Igual al anterior	3	2.7 — 3.9	0.75 — 1.3	4	0.10	82
3	Igual al anterior	3	2.7 — 3.9	0.75 — 1.3	4	0.04	82
4	Igual al anterior, pero con aletas curvadas	3	2.7 — 3.9	0.75 — 1.3	4	0.10	82
5	Hélice marina con 3 palas Paso = D_a	3	2.7 — 3.9	0.75 — 1.3	4	0.10	82
6	Igual al anterior, Paso = $2\,D_a$	3	2.7 — 3.9	0.75 — 1.3	4	0.10	82
7	Dos paletas planas, $W = 0.25\,D_a$	3	2.7 — 3.9	0.75 — 1.3	4	0.10	82

Como puede deducirse a partir de la enumeración anterior, no existe una correlación general, que sea independiente del diseño físico del sistema. La razón está quizás en la extrema complejidad del fenómeno en estudio. La cantidad de flujo que origina el agitador, la dirección de las corrientes que parten de él, la turbulencia que imparte al fluido y su alcance, son ejemplo de condiciones estrechamente ligadas al tipo de agitador utilizado, de la velocidad que se le imprima y de su tamaño, como asimismo de las propiedades de los líquidos agitados.

Todo ello hace que una simple correlación, como las que proponen las fórmulas

vistas anteriormente no alcancen a describir por completo el fenómeno (60, 64, 86, 101, 102, 130).

E. Indice de Mezclado

Si bien hay muchos trabajos que tratan de estudiar la variación en el rendimiento (performance) de equipos de agitación con una sola fase líquida, no se ha pasado más allá de obtener datos válidos comparativamente y todavía nos hallamos muy lejos de contar con expresiones o índices de valor absoluto (131, 144, 147, 149, 151).

La primera dificultad está en no haber alcanzado aún uniformidad en la definición de un concepto claro y universal de "índice de mezclado" aplicable a la agitación (sistemas de una sola fase). En efecto, en aquellos trabajos se han determinado índices de mezclado con criterios totalmente distintos, en aparatos de diferentes diseños y con técnicas particulares en cada caso.

En general, se define "un tiempo de mezclado", como el necesario para que se complete una cierta evolución indicadora de la mezcla lograda. En unos casos, la evolución estudiada ha sido la dispersión de un agente trazador agregado al sistema (indicador, sal soluble), en otros se ha partido de un sistema inicialmente heterogéneo (capas de líquido a distintas temperaturas) y se buscaba alcanzar una cierta homogeneización. Las mediciones con que se controló la evolución fueron determinaciones de conductividades eléctricas, temperaturas, valores de refracción de la luz, reacciones químicas, etc. Se trata luego de correlacionar tales mediciones con variaciones en la geometría del equipo o con las condiciones operativas.

En general, si bien las experiencias realizadas hasta el presente no permiten uniformar cuantitativamente los resultados, ha quedado en firme el hecho de que acortar el tiempo de mezclado mejora el rendimiento de la operación, permitiendo, en consecuencia, una estimación grosera de las condiciones a imponer a nuestro equipo para cumplir con determinados requisitos (132, 138, 145, 154).

32.4. SISTEMAS GAS-LIQUIDO

La mezcla de gas-líquido en equipos con agitadores rotatorios, es una operación que ha cobrado mucha difusión con el auge de los procesos fermentativos, en especial aquellos relacionados con la producción de antibióticos (16, 29, 33, 55, 96, 125, 128).

A los mecanismos de flujo ya estudiados en sistemas de una sola fase, se agrega ahora la complicación de la formación de burbujas, desde boqueras u orificios, y su posterior ascensión a través del líquido continuo, con procesos simultáneos de transferencia de materia a través de interfases.

Trabajos esclarecedores de la forma en que se modifican los esquemas de flujo y la turbulencia para distintos agitadores, todavía no son suficientes y la mejor posición parece ser, por ahora, tomar lo visto en sistemas de una sola fase como de aplicación a sistemas gas-líquido, obteniendo así una primera aproximación. Los pocos datos reunidos relacionan un cierto "tiempo de contacto" gas-líquido por medio de correlaciones empíricas, con las variables del sistema.

Se define así:

$$\text{Tiempo medio de contacto} = \theta_c = \frac{\text{Incremento de volumen del gas (hold-up)}}{\text{Volumen alimentado de gas por segundo}} \cdot \text{Profundidad de líquido} \qquad [9]$$

Los valores reales de residencia del gas, tiempo de retención, pueden apartarse mucho de los valores medios definidos como [9], en razón del camino sinuoso del gas en su ascenso y las posibilidades de coalescencia en su trayecto. θ_c es afectado fuertemente por la naturaleza del líquido y parece que la retención de gas es aumentada por un incremento en la velocidad de alimentación del mismo y por aumentos en la velocidad de rotación del agitador (134, 146, 157).

Otra variable de importancia es el área disponible para el intercambio de materia o área superficial. Las experiencias muestran que ésta se ve afectada notablemente por la presencia de impurezas, si bien no se ha podido precisar cuál es el mecanismo de tal acción. También se modifica dicha superficie según el tipo y posición del burbujeador, con la viscosidad del líquido y por el agregado de agentes tensioactivos. En lo que se refiere al consumo de potencia, es menor que el correspondiente a sistemas de líquidos exclusivamente y se encuentra que disminuye en forma continua a medida que aumenta el caudal gaseoso (Fig. 32.36).

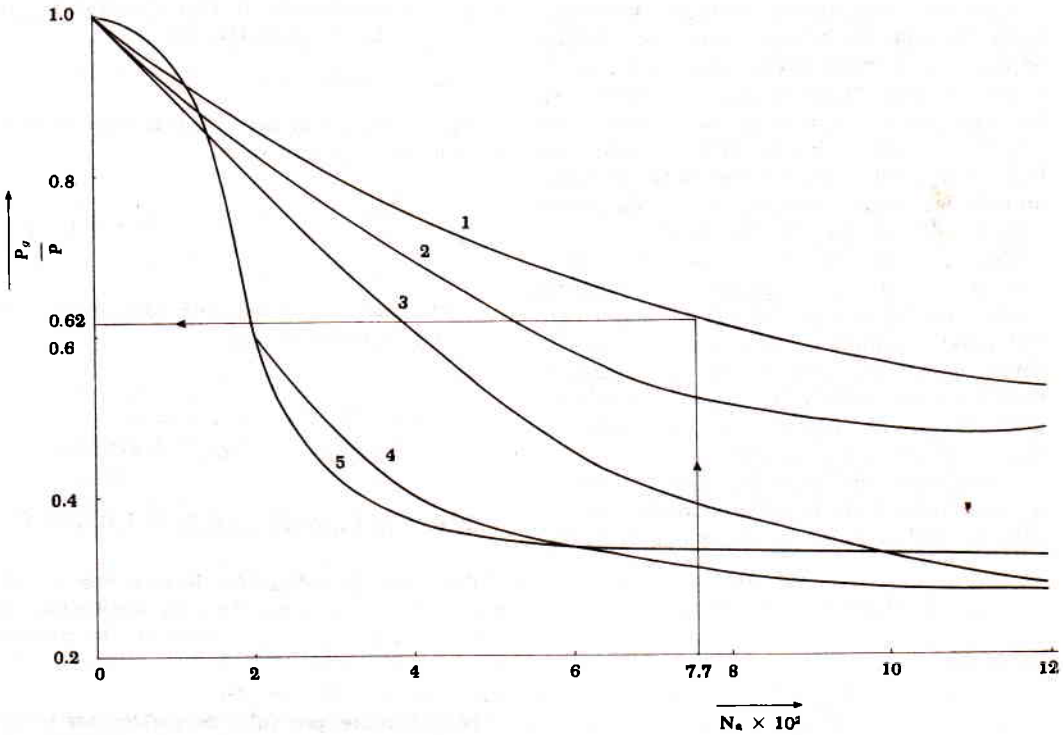


FIG. 32.36. Consumo de potencia en sistemas gas-líquido. 1, turbina con 4 aletas planas; 2, turbina a disco y 8 aletas en cara inferior; 3, turbina a disco y 6 aletas en cara inferior; 4, turbina a disco y 4 aletas en cara inferior; 5, a paletas $D_t/D_a = 3$, $D_t/H = 3$, $J/D_t = 0.1$ (67) Y. Oyama y Cols., *Kagaku Kogaku, 19,* 2 (1955).

Las curvas que se obtienen para distintos sistemas presentan marcadas diferencias, señalando así una gran sensibilidad a la geometría del equipo y a las propiedades del líquido.

De los trabajos que han dado origen al gráfico de la Fig. 32.36 resulta que la relación Pg/P que nos da el grado de disminución de potencia por gasificación del sistema, oscila entre 0.3 a 1.0 (ausencia de gas). La correlación entre Pg/P y el número de aireación, Na, que nos da una idea del grado de dispersión de las burbujas gaseosas en el sistema, ha sido propuesta por Oyhama y colaboradores, quienes definen:

$$Na = \frac{\text{velocidad aparente del gas (aire) por unidad de sección del recipiente}}{\text{VELOCIDAD del agitador, medida en su borde}}$$

$$Na = \frac{Q/D_a^2}{N \cdot D_a} = \frac{Q}{D_a^3 \cdot N} \text{ (adimensional) [10]}$$

Con respecto a los procesos de transferencia de materia, los trabajos concretados hasta el presente muestran que, a caudal constante de gas, los coeficientes de transferencia de materia aumentan con el incremento de potencia entregada al equipo y con aumentos en el diámetro del agitador. Por el contrario si se mantiene constante el agitador, la influencia del caudal gaseoso sobre los coeficientes de transferencia no es muy marcada (141, 142, 152).

32.5. SISTEMAS DE LIQUIDOS INMISCIBLES (Dos Fases)

Operación de gran difusión en la Industria Química, en reactores donde tienen lugar las más variadas reacciones en fase líquida, en la preparación de emulsiones, en equipos de extracción líquido-líquido y en toda operación de transferencia de materia entre fases líquidas (6, 7, 19, 32, 34, 42, 47, 51, 57).

También aquí faltan trabajos esclarecedores de aspectos básicos, como ser diseños de flujos y, nuevamente lo aconsejado es extender a estos sistemas lo ya aceptado en los sistemas de una sola fase líquida. Se tendrá así una primera aproximación que habrá que ajustar con los resultados de determinaciones experimentales en escala piloto (78, 87, 88, 89, 93, 94, 95, 105).

Una contribución importante al estudio cuantitativo de la dispersión de líquidos inmiscibles ha sido el trabajo de Vermeulen, Williams y Langlois (97). Estos investigadores comenzaron por definir una interfase específica del sistema "s" como inversamente proporcional al tamaño medio (diámetro medio) de las gotas dispersas.

Trabajando con sistemas geométricamente semejantes y de igual proporción volumétrica de ambas fases, se obtuvo la relación:

$$S \cdot D_a = K\left(\frac{N^2 \cdot D_a^3 \cdot \rho}{\sigma}\right)^{0.6} \qquad [11]$$

en donde:

$$\frac{N^2 \cdot D_a^3 \cdot \rho}{\sigma}$$

We = Número de Weber

$$= \frac{\text{fuerzas inerciales}}{\text{fuerzas de tensión superficial}} \qquad [12]$$

El número de Weber es importante cuando tenemos sistemas de dos fases inmiscibles y ocurren entonces fenómenos de tensión superficial.

En cuanto a las necesidades de potencia para agitación en sistemas de dos fases líquidas, los trabajos de Laity y Treybal (42), Mölhe y Waeser (52), Olney y Carlson (65), Wingard y Craine (104) y de Vermeulen, Williams y Langlois (97), parecen indicar que son válidas las mismas consideraciones aceptadas para sistemas de una sola fase líquida. Se debe eso sí, tener cuidado de incluir en las fórmulas a aplicar, valores adecuados de viscosidad y densidad medias, definidas según:

densidad media $= \bar{\rho} = x_c \cdot \rho_c + x_d \cdot \rho_d$ [13]

siendo:

x_c = fracción de peso de la fase continua

x_d = fracción de peso de la fase discontinua (dispersa)

ρ_d y ρ_c = densidades de fase dispersa y continua respectivamente

viscosidad media $= \bar{\mu}$.

Para sistemas agua-aceite con más de 40% en volumen de agua

$$\bar{\mu}' = \frac{\bar{\mu}_{H_2O}}{x_{H_2O}}\left[1 + \frac{6 \cdot x_{aceite} \cdot \mu_{aceite}}{\mu_{H_2O} + \mu_{aceite}}\right] \qquad [14]$$

Para sistemas agua-aceite con menos de 40% en volumen de agua

$$\bar{\mu}'' = \frac{\mu_{aceite}}{x_{aceite}}\left[1 - \frac{1.5\, x_{H_2O} \cdot \mu_{H_2O}}{\mu_{H_2O} + \mu_{aceite}}\right] \qquad [15]$$

32.6. SISTEMAS SOLIDO-LIQUIDO

Ejemplos de aplicación de este tipo de sistema en la industria son: la disolución de sólidos en líquidos, la obtención de suspensiones y la promoción de reacciones químicas (41, 43, 48, 49, 61, 62, 68, 70, 71).

Nuevamente, por falta de suficientes trabajos, aparece como regla la extensión a estos sistemas de los esquemas de flujo vistos en sistemas de una sola fase líquida. No se ha estudiado cómo es que varían tales esquemas por la presencia de partículas sólidas y si bien la aproximación indicada puede ser válida para partículas sólidas pequeñas, de densidad cercana a la del líquido y en bajas concentraciones, es cierto que el comportamiento newtoniano del líquido se va a ver afectado. En tales casos, se impone recurrir a determinaciones experimentales en escala piloto que convaliden o no las suposiciones preliminares.

Lógicamente es de esperar que, si las condiciones son las de régimen laminar, sean de aplicación la ley de Stokes y sus consecuencias (49, 54, 56, 104).

Pero, si el régimen ya fuera turbulento, la situación es mucho más compleja y no se dispone de ningún estudio en profundidad que dé las bases teóricas para un enfoque cuantitativo del fenómeno (36, 100, 103).

Respecto al consumo de potencia, los primeros trabajos señalan una correspondencia entre el consumo de potencia y el cubo de la velocidad del agitador, por lo que se ha propuesto utilizar las correlaciones ya vistas para una sola fase líquida, teniendo en

cuenta las necesarias correcciones y utilizando valores corregidos para la densidad y viscosidad de la fase líquida (107).

De las experiencias de Johnstone y Thring (31) ha resultado la expresión:

$$\frac{P}{g \cdot \rho_m \cdot V_m \cdot v_t} = (1 - \varepsilon_m)^{2/3} \cdot \left(\frac{D_t}{D_a}\right)^{1/2} \cdot e^{4.35\beta} \qquad [16]$$

siendo,

ρ_m = densidad de la suspensión
V_m = volumen de la suspensión
v_t = velocidad terminal de las partículas
ε_m = fracción de volumen ocupado por el líquido en la suspensión
D_a = diámetro del agitador
D_t = diámetro del tanque.

$$\beta = (Z_s - E/D_t) - 0.1 \qquad [17]$$

siendo,

Z_s = altura a que llegan los sólidos en el tanque
E = distancia desde el agitador al piso del tanque.

Otro grupo de trabajos tienen que ver con variaciones en la concentración de la suspensión a distintos niveles del tanque agitado, modificaciones en el tamaño de las partículas, y en el tamaño, posición y velocidad del agitador.

En general, a cada nivel la concentración de sólido aumenta hasta un cierto valor a medida que se incrementa la velocidad de rotación del agitador. Ese punto crítico de concentración ha sido sugerido como un índice de agitación eficiente. Mayor aceptación ha encontrado la propuesta de Hixson (149, 150) quien, luego de presentar un equipo de agitación estándar en su geometría, como prototipo contra el cual se debe comparar todo otro diseño, introduce los conceptos de "grado de mezclado" e "índice de mezclado" en base al esquema siguiente.

Para cada sistema agitado, se toman muestras de la suspensión en distintos puntos del equipo y se determina la fracción de volumen de sólido en cada muestra, por simple sedimentación. En general, esa fracción de volumen es menor que el valor medio que le corresponde al sólido en el sistema total. La relación entre ese valor observado en la muestra y el valor medio total, es el llamado "porcentaje de mezclado" para la muestra (grado de mezclado). Este valor puede variar desde cero (no hay sólido, sólo fase líquida), hasta 100% (composición de la muestra igual a composición del sistema total) en el caso de un mezclado ideal.

El índice de mezclado para el sistema total se define como el promedio aritmético de los porcentajes de mezclado para todas las muestras estudiadas y constituye una aproximación grosera, pero válida al rendimiento del equipo. No nos dice nada de los diseños de flujo y, aplicado a sistemas líquido-líquido o gas-líquido no informa acerca del área interfasial y tamaño de las partículas dispersas, pero, siendo la obtención de un sistema homogéneo, en escala macroscópica, por lo menos, uno de los objetivos del mezclado, constituye una orientación útil para el ingeniero.

En otro aspecto del problema, los trabajos de Pavlushenko, Zwetering y otros (25, 36, 68, 70, 72, 100, 103, 107, 114) permiten vincular la velocidad del agitador (velocidad crítica) necesaria para alcanzar una concentración de sólidos igual al valor medio total, o bien, para que no se depositen sólidos en el fondo del tanque, a las variables geométricas del equipo y a propiedades del líquido y del sólido. No obstante de las correlaciones presentadas, no puede extraerse ninguna generalización en razón de los distintos criterios de eficiencia utilizados y de los equipos y sustancias tan diferentes que constituían los sistemas estudiados (139, 153, 155).

32.7. CAMBIO DE ESCALA

Esta técnica permite trasladar datos de diseño y funcionamiento obtenidos en equipos de laboratorio o planta piloto a equipos de tamaño industrial (prototipo).

La teoría de modelos, junto al análisis dimensional y respetando ciertos Principios de Semejanza, nos dan una manera práctica y sencilla de encarar el traslado de procesos de una escala a otra (Scale-up, Scale-down) (18, 31, 46, 48, 51, 81).

En dinámica de fluidos, aplicada al caso de sistemas líquidos agitados, tres Principios de Semejanza son de aplicación:

1o. Semejanza Geométrica: decimos que existe semejanza geométrica entre

dos sistemas cuando las relaciones de dimensiones correspondientes en un sistema son iguales a las del otro sistema. Existirá entonces, semejanza geométrica entre dos partes de un equipo, o entre la misma parte en dos equipos de diferente tamaño, si tienen igual forma.

2o. Semejanza Cinemática: dos sistemas de forma geométrica semejantes, serán cinemáticamente semejantes, si las relaciones de velocidades entre puntos correspondientes en cada sistema son las mismas (vectores de velocidad, aplicados en puntos correspondientes serán iguales en intensidad, dirección y sentido).

3o. Semejanza Dinámica: existirá entre sistemas que, además de ser geométrica y cinemáticamente semejantes, tengan relaciones iguales entre fuerzas aplicadas en puntos correspondientes de cada sistema.

Como ya hemos mencionado, el análisis dimensional, nos permite correlacionar de una manera sencilla y útil, datos ingenieriles y científicos, ya que nos permiten expresar el comportamiento de cualquier sistema en función del menor número posible de variables independientes. Su aplicación permite escribir para todo sistema físico:

$$\oint(\pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4 \ldots, \pi_n) = 0 \qquad [18]$$

siendo

$$\pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4 \ldots, \pi_n$$

el conjunto completo de grupos adimensionales que se pueden formar a partir de las variables independientes y constantes dimensionales que intervienen en el proceso considerado. La forma de la función $\oint$ que liga a tales grupos deberá obtenerse por experimentación.

Algunos de esos grupos, como ya se mencionará, expresan relaciones de fuerzas aplicadas al sistema a fuerzas propias del sistema que se oponen a aquellas (gravitacionales, inerciales, superficiales, viscosas, etc.). Otros grupos hacen a la geometría del sistema y por lo general resultan de dividir todas las dimensiones características del sistema por una de ellas que se toma como referencia. Es por ello que en sistemas geométricamente semejantes, los factores de forma valen lo mismo y pueden no ser considerados.

Cada grupo o número adimensional representa una regla para un cambio de escala. Su igualdad en ambos sistemas considerados, asegura que se mantiene la semejanza considerada. Así, por ejemplo, un criterio para semejanza dinámica entre dos sistemas, es que en ambos el Número de Reynolds $[(\mathrm{Re}) = v \cdot D \cdot \rho/\mu]$, tenga el mismo valor. Precisamente una condición indispensable para un cambio de escala válido y seguro en cualquier tipo de sistema, es que la semejanza dinámica pueda conseguirse a través del igualamiento de un único número adimensional. Ello garantiza que el sistema en estudio es "puro", en el sentido de que las fuerzas predominantes son de un solo tipo, esto es, o viscosas, o de tensión superficial o gravitacionales, etc.

En sistemas con regímenes mixtos, más de un tipo de fuerzas actuantes, la situación es mucho más compleja y el cambio de escala es más difícil de predecir, utilizándose correlaciones más complicadas del tipo:

$$\pi_1 = C(\pi_2)^m(\pi_3)^n \ldots, (\pi_n)^w$$

en donde C, y los exponentes dependiendo de la geometría del sistema y condiciones operativas, deberán ser determinados experimentalmente. En tales sistemas, la semejanza entre ellos va a exigir igualdad de más de un número adimensional, lo que no siempre es posible conseguir, obligando a aproximaciones más o menos valederas.

Previo a la tarea de decidir qué correlación vamos a utilizar para nuestro cambio de escala, debemos decidir cuál va a ser el parámetro de eficiencia que vamos a aplicar con fines comparativos. Puede ser que nos interese conseguir una cierta actividad catalítica, o bien una cierta dispersión que asegure un tamaño mínimo de partícula dispersa, o un cierto grado de homogeneización como sinónimo de pureza, o bien que se realicen determinados procesos de transferencia de calor o materia a determinadas velocidades, etc.

Como norma universalmente aceptada, entre modelo y prototipo debe mantenerse una estricta semejanza geométrica. Si ello no fuera posible, por lo menos debe ase-

gurarse de que en ambos se utilice el mismo tipo de agitador, la misma forma de tanque y la misma disposición y número de aletas cortacorrientes, pudiéndose aceptar como exigencia extremadamente justificada diferencias no muy significativas en las restantes variables geométricas.

Fijadas entonces, semejanza geométrica entre modelo y prototipo y la norma a utilizar para medir la eficiencia de la operación, se deberá elegir una determinada correlación, de acuerdo al régimen de fuerzas imperantes en el sistema. Los grupos adimensionales que figuren en dicha correlación van a determinar cuáles son las variables de importancia a considerar. Haciéndolos variar mediremos para cada valor el rendimiento de la operación de acuerdo al criterio adoptado, llegando así a obtener las condiciones óptimas de máximo rendimiento (112, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 129).

Como criterios básicos a seguir en la elección de diseños en agitación se han propuesto varios, siendo los más indicados los siguientes:

- — Relación entre el consumo de potencia y un Re modificado (81).
- — Potencia consumida por unidad de volumen de líquido P/V (26, 62, 126).
- — Energía disipada por unidad másica de líquido (8, 26, 126).
- — Indice de tiempo de mezclado $\theta\,\mu/D_t^2 \cdot \rho$ (160).
- — Velocidad media de líquido en puntos determinados del equipo (63).
- — Una cierta velocidad de circulación del líquido de modo que todo el contenido en el tanque sea movido en un cierto tiempo (3, 4).
- — Igual número de aireación $Q/N \cdot D_a^3$ (67, 68).

Rushton y colaboradores (62, 81, 82) en una serie de trabajos han establecido que varias de las correlaciones anteriores son expresiones particulares de una relación general que comprende la utilización del llamado "índice de Reynolds".

Recordemos que la expresión más general, que comprendía todos los sistemas agitados, resultaba ser:

$$P_o = \oint(\mathrm{Re},\ \mathrm{Fr},\ \mathrm{We}) \qquad [19]$$

que se reducía para sistemas de una sola fase líquida (influencia nula del We)

$$P_o = \oint(\mathrm{Re},\ \mathrm{Fr}) \qquad [20]$$

Como resultado de numerosas experiencias ya conocemos que la influencia del Re y del Fr sobre el consumo de potencia, puede ser representada por una función del tipo siguiente, en donde los exponentes no son constantes en todo el rango de velocidades:

$$P_o = C \cdot \mathrm{Re}^m \cdot \mathrm{Fr}^n \qquad [21]$$

y que para sistemas sin formación de vórtices queda reducida a

$$P_o = C \cdot \mathrm{Re}^m \qquad [22]$$

Multiplicando ambos miembros de esta ecuación por Re (65) nos queda:

$$\frac{\mathrm{Re} \cdot P}{\rho \cdot N^3 \cdot D_a^5} = C \left(\frac{N \cdot D_a^2 \cdot \rho}{\mu} \right)^{x_f} \qquad [23]$$

y llamando a $P \cdot D_a^3 = \pi$

$$\frac{\pi}{N^2 \cdot \mu} = C \left(\frac{N \cdot D_a^2 \cdot \rho}{\mu} \right)^{x_f} \qquad [24]$$

$$x_f = m + 1$$

x_f es el llamado Indice de Reynolds para fricción en fluidos o transferencia de momento. Su valor está fuertemente influido por la presencia o no de aletas cortacorrientes en el tanque agitado, como por los valores del Re a que trabajamos. En menor extensión depende de la geometría del sistema (Fig. 32.37). (47, 49, 62, 81, 82).

Para valores del Re superiores a 300 en ausencia de aletas cortacorrientes, se puede utilizar como valor medio de $x_f = 0.85$ y en presencia de aletas, $x_f = 1.00$ (24, 25, 26).

El miembro de la izquierda en la expresión [24] representa la relación de las fuerzas de torsión aplicadas al sistema, a las fuerzas viscosas que se le oponen y es una modificación de la llamada "función potencia" por Olney y Carlson. Su introducción es a los efectos de señalar la semejanza de forma que presenta [24] con las expresiones correspondientes a las transferencias de calor y materia en sistemas agitados. Según Rushton las ecuaciones aplicables a tales casos son:

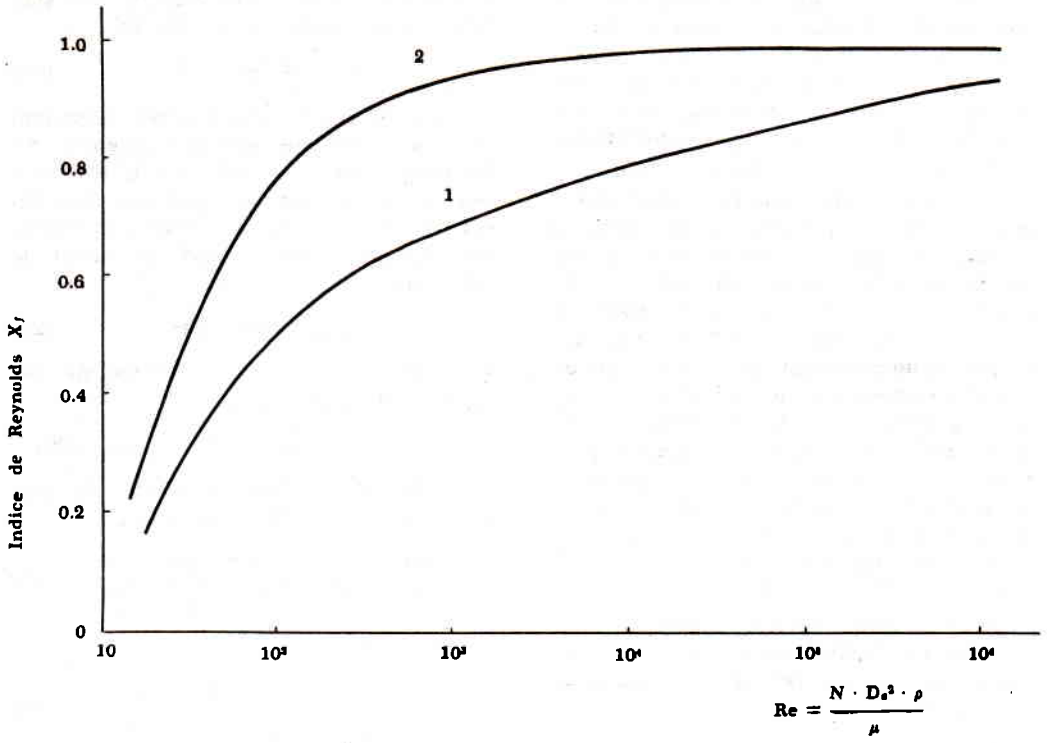


FIG. 32.37. Variación del índice de Reynolds por la presencia o no de aletas en tanque agitador y conforme a valores de Re con que se trabaje. 1, sin cortacorrientes; 2, con cortacorrientes (47, 82).

$$\left(\frac{h \cdot D_a}{k}\right)\left(\frac{c \cdot \mu}{k}\right) = C_2' \mathrm{Re}^{x_h} \qquad [25]$$

$$\left(\frac{k_1 \cdot D_a}{\mathcal{D}}\right)\left(\frac{\mu}{\rho \cdot \mathcal{D}}\right) = C_3' \mathrm{Re}^{x_m} \qquad [26]$$

siendo en las dos ecuaciones:

x_h y x_m = índices de Reynolds para transferencia de calor y materia,
k = conductividad térmica del fluido,
$\mathcal{D}$ = coeficiente de difusión,
$\mathcal{D}_1$ = coeficiente de transferencia de materia en la película de líquido,
h = coeficiente pelicular para transferencia de calor,
C = capacidad calórica del líquido.

Las anteriores [25] y [26], para sistemas agitados en donde el Prandtl y el Schmidt puedan tomarse constantes, quedan reducidas a las siguientes:

$$\frac{h \cdot D_a}{k} = C_2 \left(\frac{N \cdot D_a^2 \cdot \rho}{\mu}\right)^{x_h} \qquad [27]$$

$$\left(\frac{k_1 \cdot D_a}{\mathcal{D}}\right) = C_3 \left(\frac{N \cdot D_a^2 \cdot \rho}{\mu}\right)^{x_m} \qquad [28]$$

Las Ecs. (24), (28) y (27) exigen determinar experimentalmente los valores de x_f, x_h y x_m, en modelos escala banco o piloto, ya que los mismos dependen de la geometría del sistema. Para muchas situaciones, la bibliografía ya registra valores que pueden utilizarse en sistemas semejantes (27, 28, 31).

Cuando se trate de sistemas de líquidos inmiscibles o mezclas de gas-líquido se deberá incluir en las expresiones anteriores al número de Weber. Tal como han sido presentadas pueden aplicarse a sistemas de áreas interfaciales perfectamente determinadas, como puede ser el caso de un proceso de cristalización o de disolución de un sólido.

Los valores del exponente x_f permiten cálculos de cambio de escala y para ello

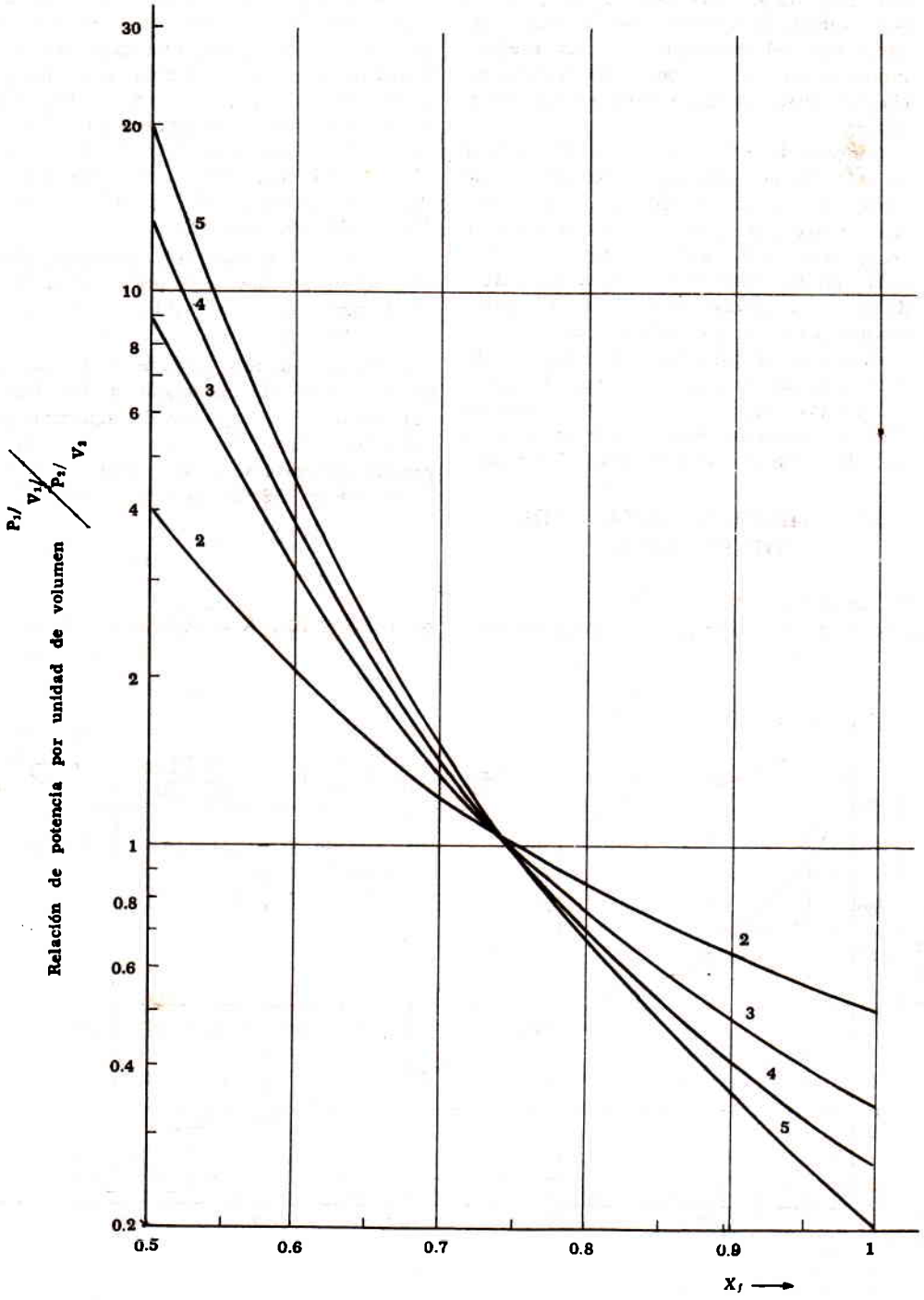


FIG. 32.38. Diagrama para calcular cambio de escala. El número en la curva indica la relación de cambio de escala para el diámetro del agitador. D_1/D_2. Subíndice 1: prototipo, subíndice 2: modelo (82).

se utiliza el diagrama presentado por Rushton, Fig. 32.38. que nos da la potencia por unidad de volumen de líquido necesaria para el prototipo que nos asegura producir un cierto proceso de transferencia, en sistemas dimensionalmente semejantes.

Conociendo x se ha intentado tomar la potencia por unidad de volumen como norma de cambio de escala, pero el gráfico mencionado permite ver que tal proceder sólo será válido cuando x_f valga 0.75 (en ese caso $P_2V_1/P_1V_2 = 1$). Cuando x valga menos de 0.75 se requerirá menos potencia por unidad de volumen para pasar al prototipo en sistemas dimensionalmente semejantes. Por el contrario, en los casos en que x valga más de 0.75, se requerirá mayor potencia por unidad de volumen al aumentar el tamaño.

32.8. TIEMPO DE MEZCLADO DE FLUIDOS

Se ha definido "un tiempo de mezclado", θ_m, como el necesario para alcanzar un sistema uniformemente mezclado, en que tenemos juntas de 10^{12} a 10^{18} moléculas de la misma especie (macromezcla). Sería el tiempo necesario para que una gota de líquido, introducida en un sistema que contiene un fluido de las mismas propiedades físicas se mezclara completamente. Dicho tiempo aumenta de manera notable al crecer el tamaño del recipiente y la viscosidad del fluido contenido en él (39, 45, 66, 73, 74, 77, 85, 98, 99, 108, 113).

El tiempo de mezclado pretende darnos una interpretación cualitativa de la turbulencia que crea en el fluido nuestro agitador (137, 143, 148, 156).

Tenemos muchos trabajos que relacionan dicho tiempo de mezclado a los factores que controlan el proceso de agitación y de ellos han surgido correlaciones como las propuestas por Fox y Gex (140) y Norwood (127) (Figs. 32.39, 32.40 y Cuadro 32.II).

$$\theta_m = K \frac{H^{0.5} \cdot D_t}{N^{2/3} \cdot Da^{4/3} \cdot g^{1/6}} \mathrm{Re}^a$$

para $\mathrm{Re} > 10^4$, $K = 160$; $a = -1/6$,

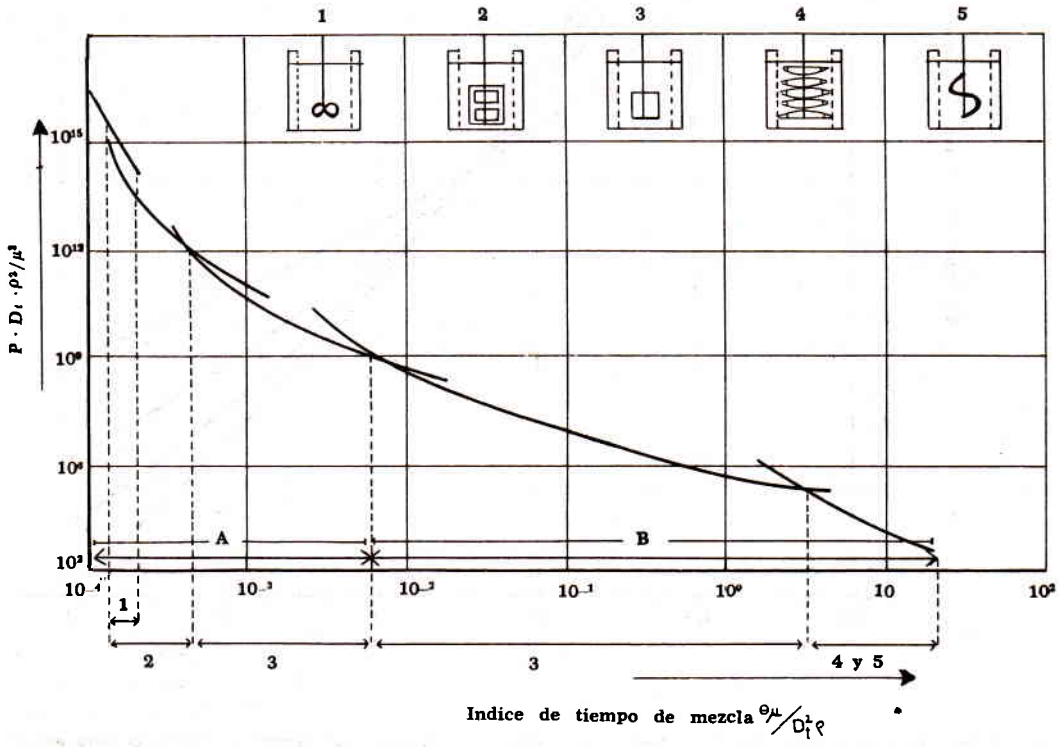


FIG. 32.39. Tiempo de mezcla y factores que controlan el proceso de agitación (160).

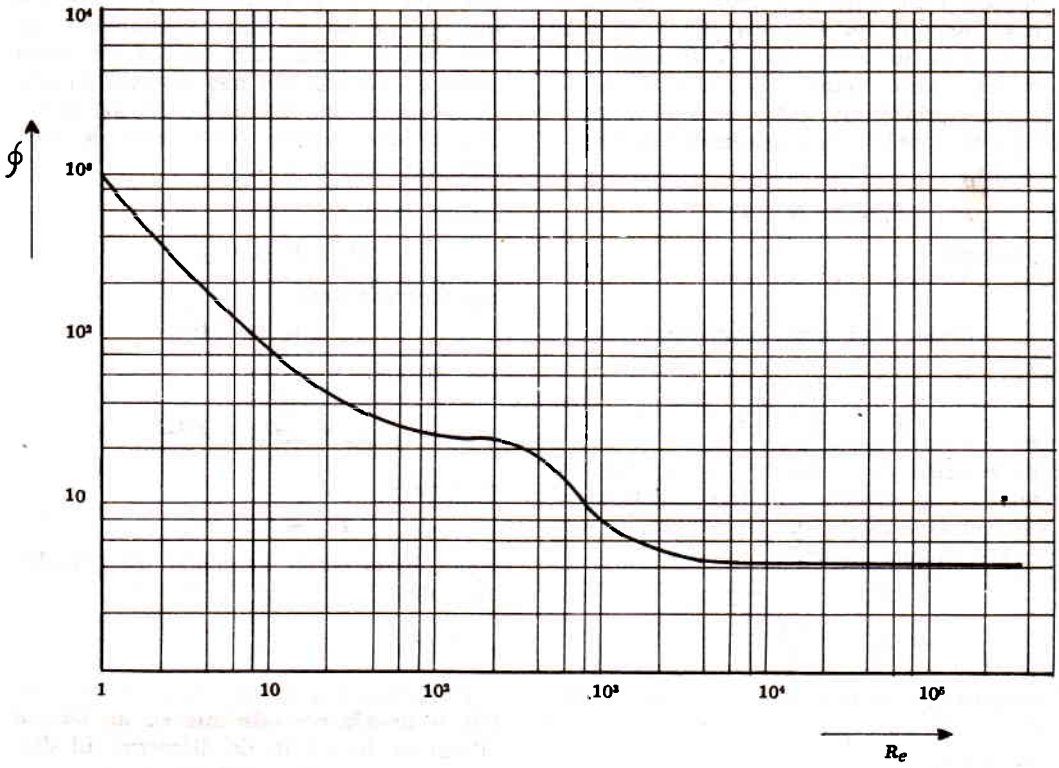


FIG. 32.40. Tiempo de mezcla y factores que controlan al proceso de agitación (127).

$$\phi = \frac{\theta_m (N \cdot D_a^2)^{2/3} g^{1/6} D_a^{1/2}}{H^{1/2} \cdot D_t^{3/2}} \qquad Re = \frac{N D^2_a \rho}{\mu}$$

CUADRO 32.II. VALORES DEL TIEMPO DE MEZCLADO θ_m, A DIFERENTES VELOCIDADES DE AGITADOR

Tiempo de mezcla, θ_m, en segundos

	$\phi = 100$ región laminar		$\phi = 6$ región turbulenta	
N, rpm	3 l	24 000 l	3 l	24 000 l
30	680	1 100	40	66
60	417	683	35	41
120	260	425	16	26
300	140	230	9	14
750	73	118	5	8

para $10^2 < \text{Re} < 10^4$, $K = 78\,000$; $a = -5/6$.

Veremos a continuación algunos ejemplos ilustrativos que nos van a dar las reglas en uso para extrapolar los resultados obtenidos en agitadores según que la finalidad de la operación sea dispersar un sólido, gas o líquido inmiscible o por el contrario, asegurar una cierta transferencia de calor o materia.

Ejemplo 1o.

Se trata de diseñar un agitador industrial a utilizar en un proceso en que se debe agitar un líquido liviano con gran intensidad. Se ha pensado en un agitador a turbina y de los ensayos efectuados en un pequeño recipiente cilíndrico de capacidad 10 l, con 4 aletas cortacorrientes, utilizando un modelo que permite variaciones en la velocidad de agitación y tamaño de agitador, se estableció que la operación se realiza satisfactoriamente trabajando a 550 rpm, con un diámetro de agitador de 12 cm y un consumo de potencia en el agitador de 0.05 hp. Se quiere

conocer cómo será la instalación prototipo para manejar un volumen 100 veces mayor, si se pretende realizar la operación en el mismo tiempo. Suponiendo condiciones turbulentas, entre modelo y prototipo, se cumplirán las siguientes relaciones:

modelo

$$P_1 = K \cdot N_1^3 \cdot D_{a_1}^5$$

prototipo

$$P_2 = K \cdot N_2^3 \cdot D_{a_2}^5$$

suponiendo semejanza geométrica con lo que

$$\frac{0.05}{P_2} = \frac{550^3}{N_2^3} \cdot \frac{0.12}{D_{a_2}^5}$$

La relación de volúmenes, 1/100, nos da también la relación que debe existir entre las raíces cúbicas de las longitudes correspondientes, o sea,

$$\frac{D_{a_2}}{D_{a_1}} = \sqrt[3]{\frac{100}{1}}$$

(volúmenes proporcionales a longitudes al cubo)

de donde

$$D_{a_2} = 4.635 \times 0.12 \text{ m} = 0.56$$

y buscando que la potencia consumida por unidad de volumen sea la misma en modelo y prototipo:

$$P_2 = 100\ P_1 = 100 \times 0.05 = 5 \text{ hp}$$

en cuanto a la velocidad a impartir al modelo industrial, haciendo los despejes y reemplazando por los valores ya obtenidos

$$N_2 = 195 \text{ rpm}$$

El equipo industrial con un volumen de 1 000 l operará a 195 rpm con un consumo de potencia de 5 hp cuando el agitador tenga un diámetro de 0.56 m.

Ejemplo 2o.

En el equipo del ejemplo anterior se cambia el líquido a agitar por uno más viscoso y al operar se encuentra que ahora el motor del agitador se calienta en forma peligrosa, por lo que se piensa en bajar la carga que está soportando. Para ello se pueden hacer dos cosas, reducir el número de revoluciones del agitador o recortar las aletas de la turbina. Se opta por esta última alternativa y se piensa que ha de bastar una disminución del 30% en la carga, por lo que se desea saber en cuánto hay que efectuar la disminución de la dimensión del agitador. Suponiendo siempre condiciones de régimen turbulento se aplica:

equipo original

$$P_1 = K \cdot N_1^3 \cdot D_a^5$$

equipo modificado

$$P_2 = K \cdot N_1^3 \cdot D_a^5$$

con lo que:

$$\frac{5}{3.5} = \frac{D_a^5}{D'_a{}^5} = 1.428$$

de donde

$$D'_a = 0.51 \text{ m}$$

o sea, basta cortar las aletas del agitador un 10%.

Ejemplo 3o.

Un agitador a turbina con 6 aletas planas se instala centralmente en un tanque cilíndrico de 1.5 m de diámetro. El diámetro del agitador será de 0.5 m y se sumerge hasta llegar a 0.5 m del fondo del tanque. En el tanque se vierten dos soluciones acuosas de modo de alcanzar una altura igual a la del diámetro, o sea, 1.5 m. La viscosidad media del líquido puede tomarse como 10 centipoises con una densidad de 1.70 g/cm³. El agitador tendrá una velocidad de 100 rpm.

Se desea estimar el consumo de potencia para el tanque sin aletas cortacorrientes y cuál será el incremento necesario cuando se instalen cuatro aletas de 15 cm de ancho.

Del trabajo de Rushton podemos aplicar la curva que nos da la relación entre Po y Re para un agitador como el nuestro, sin aletas cortacorrientes, para lo cual precisamos calcular el valor de los números de Re y de Fr.

Los valores que tenemos son, en unidades coherentes:

$D_a = 0.5 \text{ m} = 50 \text{ m}$,
$\rho = 1.70 \text{ g/cm}^3$,
$N = 100/60 \text{ rps}$,
$\mu = 10 \text{ cpoises} = 1/10 \text{ poises}$,
$= 1/10 \text{ g/cm/seg}$.

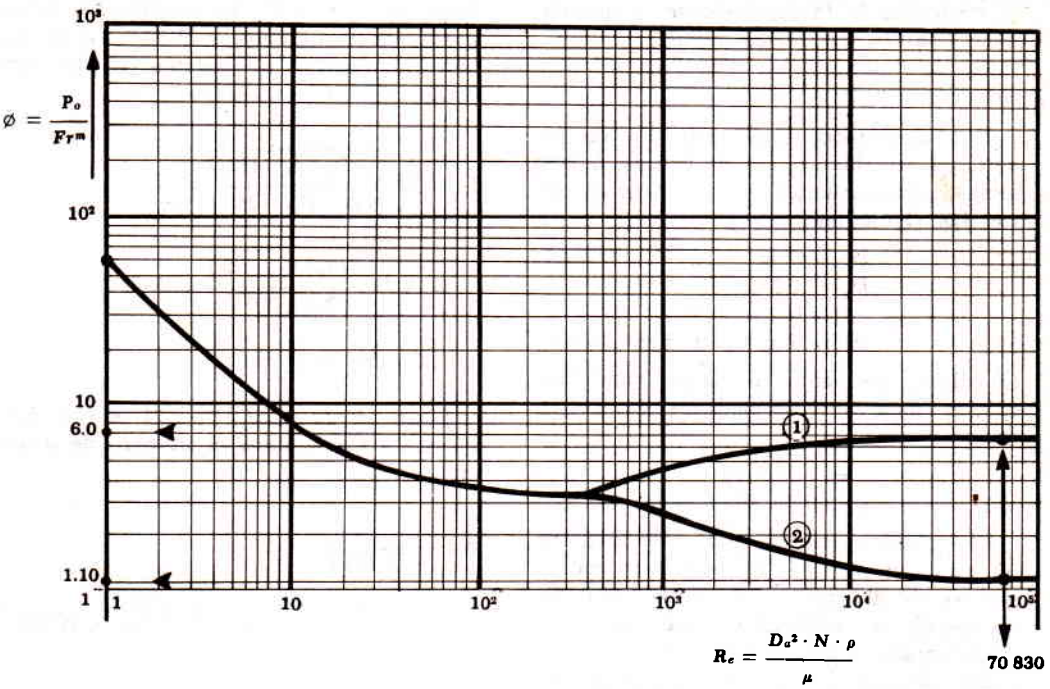


Fig. 32.41. Gráfico correspondiente al Ejemplo 3.1, 4 aletas de 0.15 m; 2, sin aletas.

$$a = 1.0 \qquad b = 40.0 \qquad m = \frac{a - \log \mathrm{Re}}{b}$$

Con lo que:

$$\mathrm{Re} = \frac{50^2 \cdot 100^2 \cdot 1.70}{60 \cdot 10} = 70\,830$$

$$\mathrm{Fr} = \frac{100^2 \cdot 50}{60^2 \cdot 981} = 0.14$$

De la correlación de Rushton y Cols., seleccionamos la curva que por las características del equipo y sistemas se adapta a nuestro caso (Fig. 32.41). En la figura leemos los valores correspondientes a las constantes a, b que nos permiten calcular el exponente m del Fr. Esos valores son $a = 1.0$ $b = 40.0$ resultando entonces:

$$m = \frac{a - \log \mathrm{Re}}{b} = -0.095$$

De la curva seleccionada leemos el valor de la función potencia que corresponde al Re que impera en nuestro sistema, siendo

$$\varnothing = 1.10$$

Reemplazando en la expresión:

$$P = \varnothing \cdot \mathrm{Fr}^m \cdot N^3 \cdot D_a^5 \cdot \rho = 0.90 \text{ hp}$$

teniendo presente que

$$1 \text{ m} \cdot \text{kg/seg} = 0.01315 \text{ hp}$$

Si ahora consideramos el sistema modificado por el agregado de las aletas cortacorrientes, tendríamos que utilizar el tramo de la curva correspondiente a un tanque sin vórtice, con lo que la lectura de la función potencia ahora nos daría el valor de $\varnothing = 6.0$. Para un sistema con aletas, el Fr no tiene influencia y la expresión que nos da el consumo de potencia es:

$$P = \varnothing \cdot N^3 \cdot D_a^5 \cdot \rho$$

y reemplazando por los valores nos da ahora

$$P = 3.80 \text{ hp}$$

El incremento en el consumo de potencia (más del 400%) es considerable lo que alerta sobre la necesidad de controlar, al agregar cortacorrientes a un recipiente de agitación, si el motor del agitador es capaz de soportar el aumento de carga. Como compensación se debe tener en cuenta que

la eficiencia de la agitación se ve aumentada también en forma notable.

Ejemplo 4o.

Un fermentador está equipado con un agitador a turbina de aletas planas, cuatro aletas cortacorrientes y sus dimensiones son las siguientes:

$$D_t = 5 \text{ m}$$
$$D_a = 1.5 \text{ m}$$
$$J = 0.2 \text{ m}$$
$$H = 5 \text{ m (ver Fig. 32.33.)}$$

El caldo a fermentar posee los siguientes valores para sus propiedades características:

$$\rho = 1\,300 \text{ kg/m}^3$$
$$\mu = 0.04 \text{ kg/m seg.}$$

El agitador tendrá una velocidad de 60 rpm que se sabe no interfiere con el proceso de desarrollo del microorganismo. Se usará un sistema de aireación que suministrará el aire a razón de 0.50 volúmenes de gas por volumen y minuto de líquido a fermentar.

Calcular:

A. Consumo de potencia supuesto no hay aireación.
B. Consumo cuando funciona el aireador.
C. Número de aireación (Ohyama).
D. Retención del gas (Hold-up).

A) Calculamos el valor del R_e:

$$R_e = \frac{N \cdot D_a^2 \cdot \rho}{\mu} = \frac{1.0 \times 1.5^2 \times 1\,300}{0.04}$$

$$= 73\,125$$

Del gráfico que utilizamos en el problema anterior (Rushton) obtenemos que a ese valor del R_e corresponde un número de potencia:

$$Po = 6.0$$

Con lo que:

$$P = \rho \; N^3 \cdot D_a^5 \cdot Po$$
$$= 1\,300 \times 1^3 \times 1.5^5 \times 6.0/9.81$$
$$= 6\,037.8 \text{ kg/seg}$$
$$P = 79.5 \text{ hp}$$

Este valor debe corregirse para el apartamiento de la geometría de nuestro sistema del correspondiente a la curva utilizada. El factor de corrección se calcula de la siguiente manera:

Sean D_t/D_a y H/D_a los factores de forma para nuestro agitador y D'_t/D'_a, $H'D'_a$ los correspondientes al sistema usado para trazar la curva utilizada:

$$f_c = \sqrt{\frac{(D_t/D_a)(H/D_a)}{(D_t'/D_a')(H'/D_a')}}$$

$$= \sqrt{\frac{(5/1.5)(5/1.5)}{(3.0)(3.0)}} = 1.11$$

factor de corrección.

Luego $P \cdot f_c = 79.5 \times 1.11 = 87.5$ hp.
B) y C) Calculamos el número de aireación:

$$Na = \frac{Q}{N \cdot D_a^3}$$

$$= \frac{0.50 \times \pi/4 \times 5^2 \times 1/60}{1 \times 1.5^3} = 0.077$$

De la curva suministrada por Ohyama (Fig. 32.36), obtenemos para este valor del Na, la relación entre el consumo de potencia para el sistema con aireación y el correspondiente al sistema sin aireación $Pg/P = 0.62$.

En consecuencia, $Pg = 87.5 \times 0.62 = 54.3$ hp. O sea, se produce una reducción en el consumo de potencia de cerca del 40%, por la aireación del líquido.

D) Para calcular la retención de gas procedemos así:

$$Q = 0.50 \times \pi/4 \times 5^2 \times 5$$

$$= 49.09 \text{ m}^3/\text{min}$$

$$v_g = \frac{49.09 \times 60}{\pi/4 \times 5^2} = 150 \text{ m/h}$$

De la Fig. 32.42 resultado de los trabajos de Richards (124) obtenemos con el valor del grupo $(P/V)^{0.4} \cdot v_g^{0.5}$ la retención de gas en nuestro fermentador.

$$(P/V)^{0.4} \cdot v_g^{0.5} = \left(\frac{87.5}{\pi/4 \cdot 5^2 \cdot 5}\right)^{0.4}$$

$$= 150^{0.5} = 11.7$$

$$H_g = 11.2\%$$

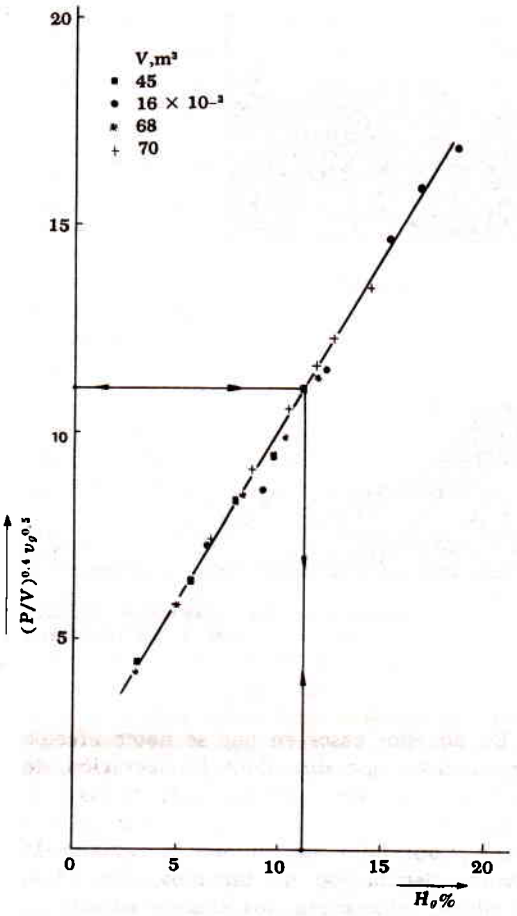


FIG. 32.42. Gráfica correspondiente al Ej. 4 (124).

32.9. SISTEMAS SOLIDOS

El mezclado de sólidos es una de las operaciones que más se han extendido en la industria y en la actualidad casi todos los procesos fabriles comprenden una o varias etapas de mezclado. El auge de los productos "listos para usarse", al llevar la mezcla de polvos desde el ambiente familiar a la planta industrial, es en parte responsable de tal incremento. Productos como plásticos, pigmentos, fertilizantes, cerámicos, alimenticios, vidrio, paneles prensados, refractarios, polvos de moldeo, abrasivos, polvos para pilas secas, materiales de construcción, insecticidas, cosméticos, metales sinterizados, inhibidores de corrosión, etc., son ejemplos de procesos con aplicación de mezclado de sólidos. La industria farmacéutica también utiliza el mezclado de polvos y ello por varias razones. En principio como exigencia preliminar a muchas reacciones químicas, pero también como etapa necesaria en la formulación de ciertas formas galénicas (comprimidos, grageas, granulados) y como medio de homogeneizar determinados productos eliminando las variaciones con que se obtienen distintos lotes y permitiendo hacerlos uniformes (caso de potencia de antibióticos, vitaminas o enzimas) por agregado de diluyentes o cargas.

Si bien la literatura técnica en los últimos tiempos ha recogido un gran caudal de trabajos referentes a esta operación, todavía hay notables deficiencias de conocimiento y es conducida como un arte en equipos cuyos diseños son el resultado de ajustes indicados por la experiencia en esquemas sin fundamento teórico.

A. Mecanismo del Mezclado

Los equipos de mezclado de sólidos actúan de dos maneras diferentes. En unos el material es empujado por aletas o paletas, en tanto en otros es levantado hasta cierta altura, desde donde cae, en parte como fina lluvia y en parte rodando sobre sí mismo. Hay así tres mecanismos distintos de acción (161).

1o.) mezcla convectiva, según la cual el material se lleva de una posición a otra en porciones apreciables (semejantes a la turbulencia en mezcla de fluidos).

2o.) mezcla difusiva, en donde el material es redistribuido como partículas individuales a través de superficies renovadas continuamente que separan porciones distintas de la masa en movimiento.

3o.) mezcla por deslizamiento, a lo largo de planos de corte, grupos de partículas son transferidos de una zona a otra.

Estos esquemas simples se dan en forma simultánea y en un tipo de equipo podrá predominar uno sobre otro. Así, los mezcladores a cintas actúan fundamentalmente por mezcla convectiva, en tanto los tambores volcadores o rotatorios favorecen la mezcla difusiva.

En todos los equipos la idea básica es que, cuando dos o más grupos de partículas sólidas diferentes, contenidas en un mismo recipiente, son movidas al azar, se producirá la mezcla de ellas, de tal manera que, al

cabo de un cierto tiempo, cada grupo de partículas se habrá distribuido uniformemente entre las otras. Esta apelación al azar, como medio de conseguir la distribución deseada, supone aceptar que la probabilidad de que una partícula se encuentre en una posición determinada tiene el mismo valor que la probabilidad de que se encuentre en otra posición cualquiera.

La distribución al azar de las partículas resultará del proceso de mezclado o movimiento al azar de las mismas durante un cierto tiempo. Este esquema ideal se cumpliría si no mediara la intervención de otros factores que actúan promoviendo la segregación de las partículas. Tales factores, que dependen de las propiedades de flujo del material y del diseño del equipo, pueden dar lugar a aglomeración de partículas para formar agregados mayores, a ruptura de partículas para formar polvos finos, a recubrímiento de partículas grandes por otras menores, etc., procesos todos opuestos a la distribución al azar. Muchos de estos procesos segregativos se dan simultáneamente y en la práctica industrial se busca minimizarlos reduciendo el efecto de los más severos, ya que eliminarlos por completo no siempre es posible (162, 163).

B. Segregación

Diferencias en tamaño y en densidad de los materiales a mezclar, suelen ser la causa principal de la segregación, pero no las únicas. Así como las partículas más pequeñas tienden a suspenderse en los fluidos (aireación) con más facilidad que las grandes, dando lugar a la formación de humos, lo contrario ocurre en el rodamiento y las partículas grandes van a rodar más lejos que las pequeñas. Agitadas en un recipiente van a acumularse en el fondo del mismo por debajo de las pequeñas (Fig. 32.43).

El comportamiento de las partículas sólidas ante situaciones de flujo, o sea, su grado de similitud con los fluidos, depende de un conjunto de propiedades que ya hemos analizado en el capítulo de Molienda y Tamizado. Esas propiedades, al influir sobre las condiciones de flujo de los materiales a mezclar van a tener incidencia en la mayor o menor tendencia a la segregación dentro de los equipos de mezclado. Cuanto más fácilmente fluya un material, mayor probabilidad existe de que pueda segregarse.

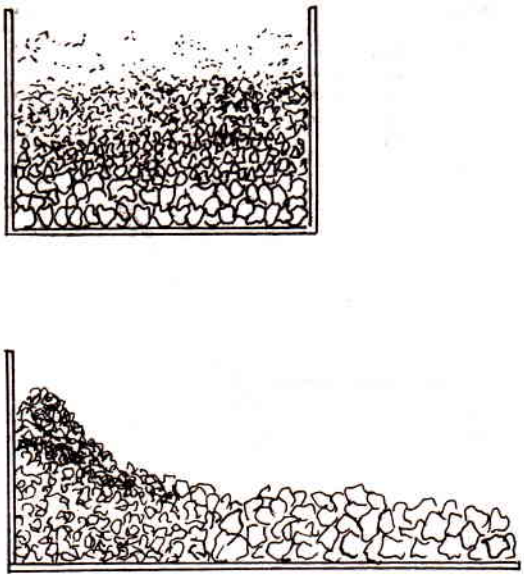


Fig. 32.43. Segregación. Las partículas grandes tienden a depositarse en el fondo de los recipientes al ser agitadas. Al rodar van a recorrer mayor distancia.

En aquellos casos en que se noten efectos segregativos que dificulten la operación de mezclado, se deberá revisar cuál de las propiedades de las partículas puede ser la causante. Convendrá así estudiar el tamaño, la forma, distribución de tamaños, rugosidad, densidad, adherencia, los efectos superficiales y en especial la acumulación de cargas electrostáticas. Por ejemplo, el tamaño y la densidad de las partículas tienen efectos contrarios que pueden balancearse adecuadamente de modo que las partículas más pequeñas sean las más pesadas.

La mejor indicación acerca de las condiciones de movilidad de las partículas puede obtenerse a través de medidas del ángulo de reposo del material. Ese ángulo es el

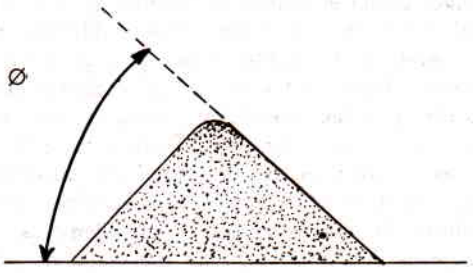


Fig. 32.44. Angulo de reposo de un polvo.

ángulo constante que con la horizontal forma una pila del material hecha cuidadosamente dejando caer el material desde poca altura sobre una superficie plana (Fig. 32.44).

Acerca de las técnicas y recaudos a tomar para medir este ángulo conviene referirse a un trabajo de Train (164). El mismo es función del tamaño de la partícula y de la distribución de tamaños. A continuación se dan los valores aceptados como indicación aproximada del comportamiento de los materiales granulares y pulvurentos:

Materiales muy móviles	ángulo de reposo entre 25° y 30°
Materiales móviles	ángulo de reposo entre 30° y 38°
Materiales de aceptable movilidad	ángulo de reposo entre 38° y 45°
Materiales cohesivos (poca movilidad)	ángulo de reposo entre 45° y 55°
Materiales muy cohesivos (casi ninguna movilidad)	ángulo de reposo hasta 70°

Las partículas muy finas son cohesivas en razón de la gran influencia de las fuerzas superficiales y su predominio sobre las gravitatorias. Por ello, una regla práctica ante un problema de segregación por gran movilidad es probar reducir el tamaño de los materiales a mezclar. Williams (165) ha mostrado la relación directa que existe entre la finura de materiales y la homogeneidad de las mezclas resultantes.

La acumulación de cargas electrostáticas en la superficie de las partículas es una de las causas más comunes y molestas de mezclado defectuoso. En ocasiones, el trato del material dentro del mezclador es responsable de la aparición de dichas cargas. La experiencia muestra que bastan pocas cargas para provocar consecuencias importantes y llevar los tiempos de mezclado a valores muy altos. Por otra parte, también es común que una vez provocada la acumulación de cargas, la situación no mejore con el tiempo y por el contrario se empeore. Por ello, es regla no extender más allá de lo estrictamente necesario la operación de mezclado, ya que ningún beneficio se va a obtener y sí pueden originarse procesos que retrograden la mezcla anulando lo conseguido hasta ese momento. La solución a un problema de segregación por cargas electrostáticas puede provenir de una revisión de la historia previa del material para ubicar el instante en que se somete al material a un tratamiento incorrecto. Así, por ejemplo, puede encontrarse conveniente reemplazar una etapa de molienda por vía seca por otra en régimen húmedo que impide la aparición de cargas en el material (166).

C. Grado de Mezclado

Si bien puede aceptarse como regla general que, cuanto más íntima y completa sea la mezcla de los constituyentes de una determinada formulación, tanto mejor será la calidad del producto, esa condición es difícilmente alcanzable en un equipo mezclador.

Una mezcla ideal, completa, en que toda partícula tiene por vecinas a otras distintas es imposible, pero sí puede arribarse a una mezcla por azar a la que es posible llegar en un mezclador ideal, en ausencia de toda acción segregativa. Hay en este último caso una distribución en donde existen algunas partículas de la misma clase juntas, pero, a pesar de ello, el producto resultante suele ser aceptable y cumplir con todas las especificaciones que se le hayan impuesto.

Una vez que en un mezclador se ha alcanzado la distribución correspondiente, digamos óptima distribución al azar, toda manipulación ulterior probablemente redistribuya las partículas sin alterar el grado de mezcla alcanzado (167).

A los efectos de poder establecer comparaciones entre equipos, o de encontrar las condiciones óptimas de trabajo de un determinado equipo para resolver una situación también determinada, es necesario fijar un criterio de "grado de mezcla" o "índice de mezclado".

En la práctica, el criterio más útil probablemente sea juzgar la calidad de un proceso de mezclado desde el punto de vista de la excelencia del producto resultante en la aplicación a que está destinado. Así, una mezcla de ingredientes activos e inertes o cargas para constituir una determinada formulación galénica, será satisfactoria si asegura que cada paciente reciba la dosis que corresponda en cuanto a uniformidad y potencia del principio activo. Esto significa que, muchas veces, buscar alcanzar un grado de mezclado extremo teniendo como meta aquella distribución al azar perfecta, puede significar

prolongar innecesariamente la operación, aumentando los costos sin ningún beneficio.

Con todo, el objetivo debe ser tratar de ubicar nuestro problema de seleccionar el equipo más adecuado y fijar las condiciones operativas óptimas, sobre una base lo más científica posible.

Hay un número apreciable de trabajos importantes (más de treinta) que cubren este aspecto de la cuestión, pero en ellos no se observa uniformidad de criterio. Por el contrario, las medidas propuestas y utilizadas para estimar el grado de mezcla son diferentes y no hay indicios de que evidentemente una sea superior a las otras en todas las condiciones.

En principio, toda medida cuantitativa del grado de mezcla alcanzado en un cierto equipo deberá resultar del estudio de una serie de muestras tomadas en condiciones determinadas. El primer problema se plantea en cuanto a la mejor manera de tomar las muestras y qué hacer con ellas una vez obtenidas. Colateralmente hay otras decisiones a tomar como ser, cuántas muestras son necesarias y qué tamaño deberá tener cada una de ellas.

En lo que hace a la forma de tomar las muestras, se deberá recurrir a técnicas que perturben lo menos posible la operación, cuidando que las muestras sean tomadas de todo el lote y no de una cierta porción del mismo. En el interior del mezclador se utilizará para sacar las muestras, una especie de bastón con compartimientos especiales cubiertos con cierres que pueden correrse una vez colocados en la zona de la que queremos retirar la muestra. Recolectada la porción de mezcla, el compartimiento se cerrará y retirará para su análisis. Existen otras técnicas de succión de la muestra que pueden consultarse en detalle en los trabajos de Maitra y Coulson (168) y en los de Weidembaum y Bonilla (186).

Las muestras deben tomarse no sólo en la cámara de mezclado sino también en las zonas de entrada y salida, en los conductos de descarga y en las tolvas de empaque, para seguir el proceso en todas sus etapas.

El número de muestras a tomar depende de si estamos analizando un material de mezcla, o por el contrario estamos estudiando el comportamiento de un equipo y queremos obtener información acerca de la existencia de zonas estanco indeseadas, y del balance de fuerzas segregacionistas y de mezclado que se establezca dentro del equipo. Este procedimiento deberá repetirse a intervalos regulares de tiempo para poder seguir la evolución del proceso y constatar cualquier desvío que se produzca por desarrollo de efectos indeseados. Evidentemente, esta operación es costosa y su realización se justificará sólo en razón de beneficios económicos importantes obtenidos a partir de mejoras en la operación.

En general, tomar una muestra debe entenderse como una operación de tipo netamente estadístico, por lo cual, cuantas más muestras se tomen, más segura información habremos de obtener. También es evidente que no hay un único número de muestras como valor recomendable para todas las ocasiones. Es interesante la remisión al trabajo de Miles y Schofield que recomiendan tomar 20 muestras como mínimo; al trabajo de Valentín que indica 50 como valor mínimo y al de Fischer que indica valores menores (166, 175, 176).

La muestra no debe tener un tamaño superior a un cierto valor crítico, que será la menor cantidad de mezcla con significación en su utilización posterior. Así, volviendo a nuestro ejemplo de una operación de mezcla de los ingredientes de una formulación galénica a administrarse en forma de comprimidos, la muestra no puede ser superior a la cantidad que corresponda a un comprimido, o sea, a una dosis, ya que de otro modo, los resultados no van a tener ningún valor.

En este aspecto conviene tomar una decisión luego de consultar a aquéllos directamente vinculados a la utilización posterior del producto resultante del mezclado, ya que ellos podrán dar indicación de los efectos que resultarán de fluctuaciones en la composición de la mezcla. En general, se podría indicar que el conjunto de muestras a tomar no debe exceder del 5% de la carga del mezclador.

Una vez obtenidas las muestras, debemos proceder a su contralor y para ello hay diversas maneras de hacerlo. La condición primordial de todo método deberá ser que el error inherente al mismo no puede exceder de los valores normales de fluctuaciones que pensamos esperar en las muestras.

Probablemente la técnica más sencilla y más recomendable, si no fuera por su labo-

riosidad, es la de contar las partículas a simple vista o con ayuda de una lupa o de un microscopio de poco aumento (20X hasta 100X). Cuando ello no es posible, se puede recurrir a técnicas de separación de los constituyentes por solventes, tamización, etc., con gravimetría posterior, o bien, a incorporar un indicador o trazador en la mezcla de productos y luego detectarlo recurriendo a procedimientos diversos (fluorescencia con rayos X, espectrometría de llama o de emisión, polarografía, etc.) (163, 170). Cualquiera que sea la técnica seguida, el resultado será un número que deberá tratarse estadísticamente para que adquiera significación.

D. Aspectos Estadísticos

Las distintas técnicas de manipulación estadística de datos son de aplicación a nuestro problema y cada una de ellas ha sido estudiada por diferentes investigadores. La literatura especializada registra tales aportes y muestra la incorporación continua de nuevas herramientas estadísticas que buscan reemplazar métodos largos y tediosos por el uso de diagramas o gráficas, o tablas de información directa. Un conocimiento completo del tema se obtendrá con la consulta de tales trabajos (169, 171, 172, 173, 174, 183), y su lectura es recomendable para todo aquel que deba abordar el problema de toma de muestras y su posterior tratamiento y no posea la terminología y definiciones correspondientes.

La condición ideal se daría si estuviéramos en condiciones de construir un histograma de la frecuencia relativa de composiciones de muestras (Fig. 32.45).

En dicho diagrama se llevan las composiciones como porcentaje del componente que nos interesa en la mezcla (componente clave, por ejemplo, el principio activo) o el porcentaje del indicador o trazador, en contra de la fracción correspondiente de las muestras individuales.

Este gráfico exige para su construcción segura, un número elevado de muestras y, por ello, no siempre es posible su trazado. Es usual reemplazarlo haciendo referencia a algunas de sus propiedades que sirven al mismo propósito de describir la distribución, pero en término de menor número de muestras. Cuatro características o parámetros sirven a tal fin:

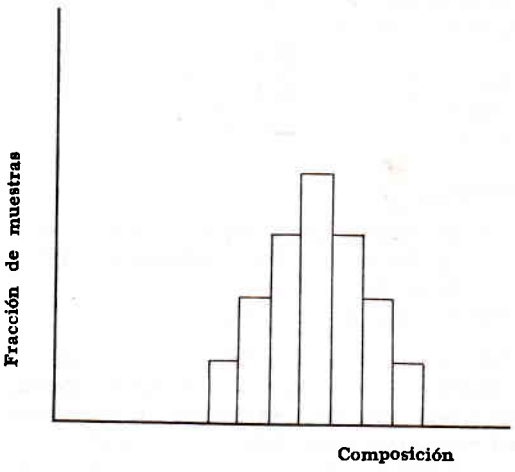


FIG. 32.45. Histograma de frecuencias relativas de composiciones de las muestras.

1o.) un parámetro de posición, o sea, una medida de la incidencia central, una indicación del número alrededor del cual tienden a agruparse la mayoría de los valores. Según Gauss sería el valor más plausible de las medidas experimentales efectuadas. Casi siempre se recurre a la media aritmética o geométrica y más raramente a la "moda" (valor de mayor frecuencia);

2o.) un parámetro de dispersión, esto es, una medida de la altura del histograma en variación entre los elementos o muestras. Resulta de comparar los valores individuales que han intervenido en el cálculo con el valor medio anterior. Se recurre así a la desviación media o estándar y en ocasiones al rango y a la desviación reducida;

3o.) un parámetro de simetría, medida de la simetría de la distribución alrededor de un eje central vertical coincidente con el valor medio; y

4o.) un valor de la intensidad, esto es una medida de la altura del histograma en las inmediaciones del valor medio.

De estas cuatro propiedades del histograma, generalmente se utilizan la primera y la segunda en aplicaciones a mezclado.

Definimos entonces las siguientes características:

— Media aritmética de las muestras.

$\overline{x}$, definida por la expresión

$$\overline{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \qquad [29]$$

siendo:

x_i = porcentaje encontrado en la muestra n denominada i del componente clave o indicador

n = número de muestras individuales

Esto es, división de la suma total de los valores experimentales por el número de valores computados (expresión no selectiva, ya que intervienen todos los valores). Se ve que el mismo valor de media aritmética puede lograrse con valores numéricos muy dispersos o muy concordantes entre sí. Aplicado a un mezclado este valor medio no nos dirá nada acerca de la bondad de la operación. Si conocemos el porcentaje verdadero, x, realmente presente del componente en cuestión, podemos encontrar una expresión simple de la discrepancia o apartamiento (error) a través de $x - x_i$, diferencia que podrá ser positiva o negativa. Diferencias muy grandes podrán servir de indicación de que estamos frente a una situación segregacionista, si es que estamos seguros de la corrección en la toma de las muestras (177, 178).

— Variancia — Desviación estándar.

La variancia de las muestras (variancia restringida en la terminología estadística) está definida por la expresión:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \overline{x})^2}{n - 1} \qquad [30]$$

donde S es la llamada desviación estándar.

Estas dos propiedades tienen gran utilidad porque señalan caminos seguros e imparciales de comparar resultados de muestreos. Una manera directa de hacer tal comparación es computar directamente la relación entre las variancias correspondientes a tiempos distintos, a medida que progresa la operación o bien entre los valores correspondientes a equipos distintos o a un equipo escala banco y el prototipo, en problemas de cambio de escala. La bibliografía registra tablas preparadas para asesorar al usuario o al diseñador acerca de la real significancia estadísticamente hablando de aquella relación entre variancias, señalando cuando se pueda atribuir a un hecho casual o a un problema de fondo (185).

Para facilitar el cálculo de la variancia se puede recurrir a la siguiente expresión deducible de la [30]

$$S^2 = \frac{n \sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\Sigma x_i)^2}{n(n-1)} \qquad [31]$$

Aparte de las referencias ya mencionadas es recomendable consultar (194, 195).

E. Indice de Mezclado

Entre todos los índices de mezclado propuestos hay algunos que, si bien no son todavía de uso generalizado, son los de mayor aceptación. En la mencionada publicación de Weidembaum (183) como en otras de Valentín (175) y de Herdan (172), se analizan una serie de casi treinta trabajos de diferentes investigadores abocados a la tarea de llegar a técnicas universales de contralor del mezclado y estudio de rendimientos de distintos equipos. De dicha revisión surge evidentemente la falta de uniformidad en ciertas definiciones básicas y fundamentales en lo que podríamos llamar "grado de mezcla" o "índice de mezclado" como referencia que permita contrastar el rendimiento de cualquier equipo. En muchos de tales trabajos se llega a ecuaciones finales que si bien no son de aplicación general, pueden ayudar a estudiar y controlar el comportamiento de equipos semejantes a los que sirvieron para alcanzar tales expresiones, por lo que en todos los casos se impone la consulta de tales trabajos para asegurarnos de la factibilidad de nuestro intento (184).

Lacey (162), propone el uso de la siguiente expresión:

$$M = \frac{S_o^2 - S^2}{S_o^2 - S_r^2} \qquad [32]$$

$$1 - M = \frac{S^2 - S_r^2}{S_o^2 - S_r^2} \qquad [33]$$

siendo:

M = índice de mezclado

S_o^2 = variancia teórica del material no mezclado;
S_o = desviación estándar teórica del material no mezclado: $\sqrt{x_o(1-x_o)}$;
x_o = fracción en peso del componente clave en la formulación;
S_r = desviación estándar teórica para el material supuestamente mezclado al azar sin segregación: $\sqrt{x_o(1-x_o)/N}$;
N = número de partículas en la muestra.

Utilizando un mezclador rotatorio horizontal, Weidembaum y Bonilla (186) desarrollaron otra expresión a partir de las siguientes definiciones:

$\sigma = \sqrt{p(1-p)/N}$ = desviación estándar teórica para una mezcla perfectamente distribuida al azar (lo que Lacey denomina S_r)
p = verdadera fracción en número de partículas (no en peso) del componente clave en la mezcla original

$$S = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left[\left(\frac{x}{N}\right)_i - \left(\frac{\bar{x}}{N}\right)\right]^2}{n} \quad [34]$$

siendo:

n = número de muestras tomadas
$(x/N)_i$ = fracción de partículas en la muestra i
$(\bar{x}/N)$ = media aritmética de las fracciones de partículas en las n muestras

$$\text{Indice de mezcla} = I_M = \frac{\sigma}{S} \quad [35]$$

Los valores que obtienen para I_M muestran que en un principio aumenta continuamente hasta alcanzar un valor máximo, en las cercanías de 0.7, para luego, en forma irregular ir decreciendo con el tiempo. Esa caída en el valor del índice de mezclado la atribuyen al desarrollo de tendencias segregacionistas en los casos estudiados (187).

F. Tiempos de Mezclado

De una revisión de la literatura publicada buscando proponer modelos que permitan aplicar al mezclado ecuaciones de transferencia que lleven a poder prever tiempos de mezclado, es evidente que en este aspecto tampoco existe uniformidad en los enfoques y resultados. Las ecuaciones propuestas son de tipo muy diverso y van desde simples expresiones exponenciales hasta aquellas deducidas en base a supuestas analogías del mezclado con los procesos difusionales recurriendo a una cierta "difusividad de mezclado". Ninguna de tales propuestas ha encontrado aplicación a cualquier tipo de equipo y más bien parecen ser interpretaciones de lo que acontece en determinados diseños sin que puedan ser extrapolados a otros esquemas.

Aparece claro en todos los casos que, en todo equipo de mezclado, están actuando simultáneamente fuerzas diversas que en un principio provocan la ruptura de los agregados originales de partículas de la misma especie. Al mismo tiempo, mecanismos de deslizamiento y de tipo convectivo van trasladando a distancia dichos agregados en proceso de desmenuzamiento. La mezcla íntima de las partículas individuales y de los agregados muy pequeños se haría por intervención de mecanismos de tipo difusivo. En todo momento se hallan presentes fuerzas segregativas y, a partir de un cierto punto se establece un equilibrio entre dichas fuerzas y las de mezclado. El continuar la operación más allá de dicho punto no mejorará la situación y sí puede desequilibrarla en beneficio de las tendencias segregacionistas (179, 180, 181, 182).

G. Equipos

Mezcladores de cintas. Es uno de los equipos más antiguos, y puede operar en forma continua o discontinua sobre polvos o en pastas livianas. También permite el agregado de líquidos a polvos. Consta de un recipiente horizontal semicilíndrico o cubeta, encamisado de manera de permitir calentamiento o enfriamiento, con un eje horizontal en que están montadas dos cintas helicoidales. La externa mueve el material en un sentido en forma lenta y la interna lo mueve en sentido inverso a mayor velocidad. Hay así no sólo acción de empuje sobre el material, sino también turbulencia en las zonas de contacto de ambas corrientes. La claridad contra la pared es muy pequeña, de modo de impedir la formación de capas estanco. El consumo de potencia no es

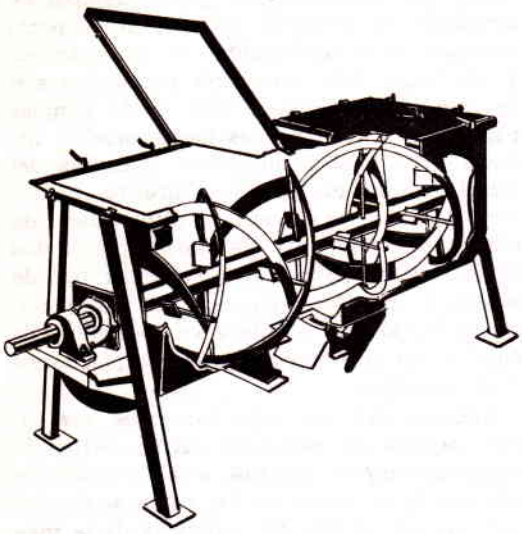


FIG. 32.46. Mezclador a cintas.

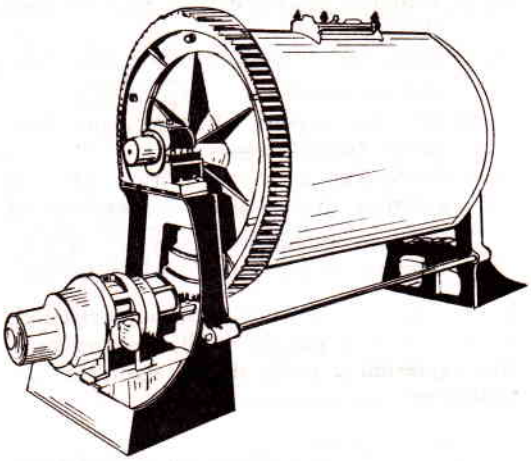


FIG. 32.47. Mezclador a tambor giratorio (*The Patterson Kelley Co. Inc., East Stroudsburg, PA., U.S.A.*).

grande y se puede trabajar al vacío cubriendo la cubeta (Fig. 32.46) (188, 189, 190, 191, 192, 193).

Mezcladores de volteo. Operan volteando el material contenido en un recipiente o tambor rotatorio, de forma variada, con eje horizontal. Tenemos así el mezclador a cilindro horizontal, el cono doble, cono oblicuo cono en V, cono en Y, con variantes como por ejemplo, reemplazar el cilindro por un cubo o por un cuerpo hexagonal (Figs. 32.47, 32.48, 32.49 y 32.50).

Pueden llevar bafles o aletas fijas a las paredes internas para asegurar flujos cruzados del material, sobre todo en los modelos de eje central. En general, la carga no debe ocupar más del 50% del volumen interno del recipiente pudiéndose, en algunos casos, llegar hasta el 65%. Las velocidades de rotación varían pudiendo llegar hasta 100 rpm.

Mezcladores a tornillo vertical. Es un tanque vertical, cilíndrico o cónico con un tornillo giratorio vertical que puede ser central o estar adosado a la pared y que eleva el material. En algunos modelos el tornillo, al mismo tiempo que gira, se desplaza por el interior recorriendo una determinada órbita para evitar la formación de capas estacionarias. Son particularmente útiles cuando se debe incorporar una pequeña cantidad de un producto a una masa grande (Fig. 32.51).

Mezcladores a lecho fluidizado. Los lechos fluidizados son muy eficientes mecanismos de mezclado de sólidos, especialmente si los materiales a mezclar tienen características de fluidización muy parecidas.

En ciertos casos, equipos con otros destinos específicos pueden utilizarse para mezclar sólidos. Así, equipos de molienda como los molinos a discos, los molinos a bolas y a barras, con o sin los elementos molientes pueden servir para mezclar sólidos. Lo mismo ocurre con mezcladores como la sigma y la planetaria que son específicos para pasta y que también pueden servir para tratar sólidos.

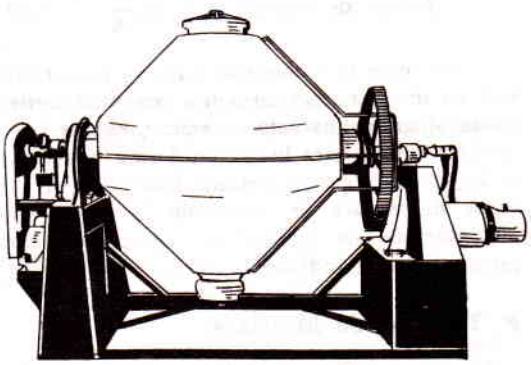


FIG. 32.48. Mezclador a doble cono (*The Patterson Kelley Co. Inc., East Stroudsburg, PA., U.S.A.*).

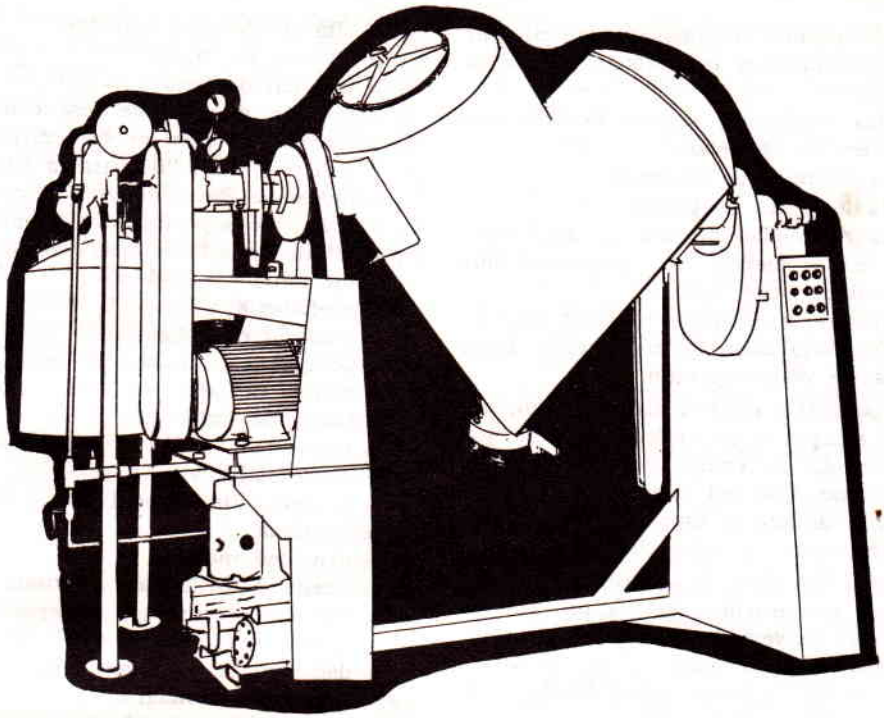


FIG. 32.49. Mezclador tipo V (*The Patterson Kelley Co. Inc., East Stroudsburg, PA., U.S.A.*).

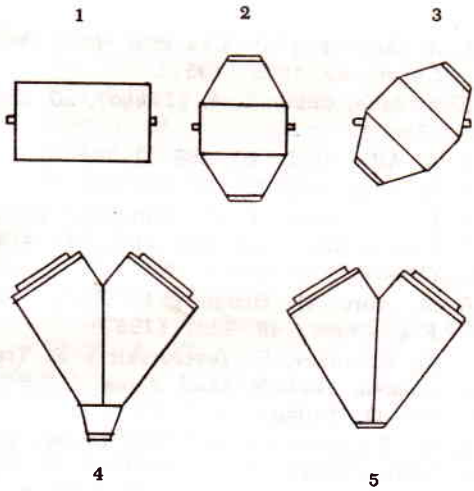


FIG. 32.50. 1, Mezclador a tambor; 2, mezclador a doble cono, eje central; 3, mezclador a doble cono, eje excéntrico; 4, mezclador tipo Y; 5, mezclador tipo V.

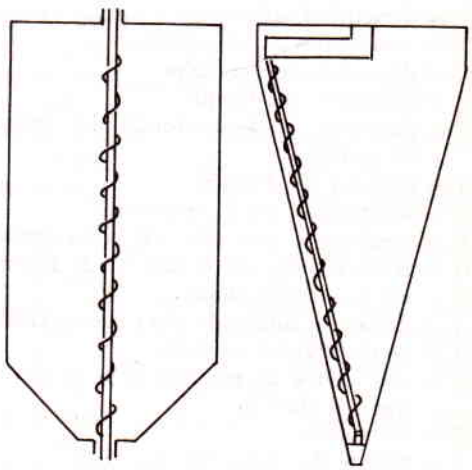


FIG. 32.51. Mezclador a tornillo vertical.

H. Selección del Equipo

Se han usado varios criterios para evaluar el comportamiento de los distintos equipos de mezclado. Probablemente los más importantes sean los siguientes:

1. Por la uniformidad que produzcan en la muestra, ya sea, en términos de composición o de otra propiedad.
2. Por el tiempo necesario para llegar a un cierto grado de mezcla.

3. Por el consumo de potencia para cumplir con determinadas especificaciones de la mezcla.
4. Por las tendencias segregacionistas que dificulten la operación.
5. Por la facilidad de limpieza.
6. Por la ausencia de polvos.
7. Por la posibilidad de una descarga completa de la mezcla sin retenciones que contaminen otros lotes.
8. Por factores económicos como la baja inversión, bajo costo de instalación, bajos costos de mantenimiento.

La bibliografía registra estudios comparativos de equipos y de su lectura surge que la bondad de un equipo depende no sólo de su diseño, sino del material a tratar, y que en los cambios de escala pueden presentarse diferencias de comportamiento.

En todos los casos es aconsejable recurrir a ensayos que orienten acerca del tipo de equipo más conveniente ya que resulta peligroso basarse únicamente en resultados recogidos en la literatura especializada o en folletos de fabricantes (176).

Nomenclatura de Mezclado y Agitación

C = capacidad calórica del fluido
D = dimensión significativa de un sistema
$\mathcal{D}$ = coeficiente de difusividad
D_a = diámetro del agitador
D_t = diámetro del tanque
E = distancia desde el fondo del tanque al agitador
Fr = número de Froude
g = aceleración de la gravedad
h = coeficiente pelicular de transferencia
H = retención de un fluido en el interior de un equipo (hold-up)
J = distancia, ancho de aleta cortacorriente
k = conductividad térmica
k_l = coeficiente de transferencia de materia para el líquido
K = constante
L = ancho de aleta del agitador
N = número de revoluciones del agitador
Na = número de aireación
P = potencia entregada al agitador
Po = número de potencia
Q = caudal de gas o líquido
Re = número de Reynolds
v = velocidad superficial del fluido
v_t = velocidad terminal de sedimentación de partículas
V_m = volumen de la suspensión
W = alto de aleta del agitador
We = número de Weber
x = fracción de peso
x_c = fracción de peso de fase continua
x_d = fracción de peso de fase dispersa
x_f = índice de Reynolds para la fricción
x_h = índice de Reynolds para el calor
x_m = índice de Reynolds para la masa
Z_s = altura de sólidos desde el fondo en un tanque agitado
β = coeficiente
ε_m = fracción de volumen
θ_c = tiempo de contacto
θ_m = tiempo de mezclado
λ = factor de forma
μ = viscosidad
$\overline{\mu}$ = viscosidad media
π = número adimensional
ρ = densidad
$\overline{\rho}$ = densidad media
ρ_c = densidad de la fase continua
ρ_d = densidad de la fase dispersa
ρ_e = densidad efectiva
ρ_m = densidad de la suspensión
σ = tensión superficial
ϕ = grupo adimensional

BIBLIOGRAFIA

1. A. Acrivos y P. Chambré, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 1025 (1957).
2. A. Aiba, *Chem. Eng.* (*Tokyo*), 20, 280 (1956).
3. A. Aiba, *Ibid.*, 20, 288 (1956).
4. A. Aiba, *Ibid.*, 21, 139 (1957).
5. L. Alexander y E. Comings, *Univ. Illinois Eng. Expt. Sta. Bull.*, No. 413, (1953).
6. M. Auro, H. Hodge y N. Roth, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 1237 (1957).
7. M. Baranaev, E. Teverovskii y E. Tregubova, *Doklady Akad. Nauk. U.R.S.S.*, 66, 821 (1949).
8. W. Bartholomew, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1801 (1950).
9. A. Berbower y E. Foster, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 1075 (1957).
10. E. Bissell, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 493 (1938).
11. E. Bissell, *Ibid.*, 36, 497 (1944).
12. E. Bissell y J. Rushton, *Chem. Eng. Progr.*, 43, 649 (1947).
13. E. Bissell y H. Everrett, *Ind. Eng. Chem.*, 37, 426 (1945).

14. R. Brown y C. Toyne, *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, (London), 25, 181 (1947).
15. I. Brumagin, *Chem. & Met. Engrs.*, 53, No. 4, 110 (1946).
16. P. Calderbank, *Trans. Inst. Chem. Eng. (London)*, 36, 443 (1958).
17. R. Carpani y J. Roxburgh, *Can. J. Chem. Eng.*, 36, 73 (1958).
18. R. Chaddock, *Chem. & Met. Eng.*, 53, No. 11, 151 (1946).
19. E. Chain y S. Paladino, *Bull. World Health Org.*, 6, 73 (1952).
20. T. Chilton y T. B. Drew, *Ind. Eng. Chem.*, 36, 510 (1944).
21. P. H. Clay, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 43, 852, 979 (1940).
22. C. M. Cooper, *Ind. Eng. Chem.*, 36, 504 (1944).
23. S. Corrsin, *A. I. Ch. E. J.*, 3, 329 (1957).
24. S. Corrsin, *Phys. of Fluids.*, 1, 42 (1958).
25. J. W. Couture, *Pulp Paper Mag. Can.*, 46, 765 (1945).
26. G. Cummings y A. S. West, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 2303 (1950).
27. P. V. Danckwerts, *Appl. Sci. Research*, A3, 279 (1952).
28. P. V. Danckwerts, *Research (London)* 6, 355 (1953).
29. W. Dunkley y R. Perry, *J. Dairy Sci.*, 40, 1165 (1957).
30. I. Dunlap y J. Rushton, *Chem. Eng. Progr.*, 49, Symposium Ser., No. 5, 137, 1953.
31. R. Johnstone y M. Thring., *Pilot Plants, models and Scale-up methods in Chem. Eng.*, McGraw-Hill, Nueva York, 1957.
32. A. Kalinske, *Sewage and Ind. Wastes*, 27, 572 (1955).
33. E. Karow y W. Bartholomew, *Agr. Food* Chem., 1, 302 (1953).
34. A. Karr y E. Scheibell, *Chem. Eng. Progr.*, 50, Symposium Ser., No. 10, 73, 1954.
35. H. Kauffman, *Chem. & Met. Eng.*, 37, 178 (1930).
36. J. Keon, *Pulp Paper Mag. Can.*, 47, 188 (1946).
37. F. Kneule, *Chem. Eng. Tech.*, 30, 529 (1958).
38. A. N. Kolmogorof, *Doklady Akad. Nauk. U.R.S.S.*, 66, 825 (1949).
39. H. Kramers y G. Baars, *Chem. Eng. Sci.*, 2, 35 (1953).
40. H. Kraussold, *Chem. Eng. Tech.*, 23, 177 (1951).
41. M. Kryswoblocki, *Jet, Propulsion*, 26, 760 (1956).
42. D. Laity y R. Treybal, *A.I.Ch.E. J.*, 3, 176 (1957).
43. A. Lamont, *Can. J. Chem. Eng.*, 36, 153 (1958).
44. E. J. Lyons, *Chem. Eng. Progr.*, 44, 341 (1948); 50, 629 (1954).
45. D. E. Mack, *Chem. Eng.*, 58, No. 3, 109 (1951); *Chem. Eng. Progr.*, 44, 189 (1948); *Chem. Eng.*, 54, No. 10, 115 (1947); *Chem. Eng. Progr.*, 45, 545 (1949).
46. G. McLean y E. Lyons, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 480 (1938).
47. J. J. Martin, *Trans. A.I.Ch.E.*, 42, 777 (1946).
48. R. Meny y R. Velykis, *Oil Gas J.*, 55, No. 43, 88 (1957).
49. A. Metzner, *Advances in Chem. Eng.*, 1, 77 (1956).
50. F. Miller y J. H. Rushton, *Ind. Eng. Chem.*, 36, 499 (1944).
51. S. A. Miller y C. Mann, *Trans. A.I.Ch.E.*, 40, 709 (1944).
52. W. Mölhe y B. Waeser, *Chem. Ing. Tech.*, 24, 494 (1952).
53. A. Morton y L. Redman, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1190 (1948).
54. E. V. Murphree, *Ind. Eng. Chem.*, 15, 148 (1923).
55. S. Nagata y T. Yokoyama, *Chem. Eng (Tokyo)*, 20, 272 (1956).
56. S. Nagata y K. Yanagimoto, *Chem. Eng. (Tokyo)*, 21, 278 (1957).
57. H. Nelson y W. Mason, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 2183 (1956).
58. D. Newitt y C. Blake, *Trans. Inst. Chem Engrs. (London)*, 29, 278 (1951).
59. F. O'Connell y D. Mack, *Chem. Eng. Progr.*, 46, 358 (1950).
60. J. Oldshue, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 2194 (1956).
61. J. Oldshue y J. Rushton, *Chem. Eng. Progr.*, 48, 297 (1952).
62. J. Oldshue y A. Gretton, *Chem. Eng. Progr.*, 50, 615 (1954).
63. J. Oldshue y A. Gretton, *Tappi*, 39, 378 (1956).
64. J. Oldshue y H. Hirschland, *Chem. Eng. Progr.*, 52, 481 (1956).
65. R. Olney y C. Carlson, *Chem. Eng. Progr.*, 43, 473 (1947).

66. R. Overcashier, H. Kingsley y R. Olney, *A.I.Ch.E.J.*, 2, 529 (1956).
67. Y. Oyama y Cols., *Kagaku Kogaku (Chem. Eng. Japan)*, 15, 367 (1951), 19, 2 (1955); 20, 576 (1956); 20, 666 (1956).
68. Y. Oyhama y S. Aiba, *J. Sci. Research Inst. (Tokyo)*, 46, 172 (1952).
69. S. Pai, *Fluid Dynamics of Jets*, Van Nostrand, Nueva York, 1954.
70. I. Pavlushenko y S. Matveev, *Zhur. Priklad. Khim.*, 30, 1160 (1957).
71. J. H. Perry, *Chemical Engineer's Handbook*, McGraw-Hill, Nueva York, 1950.
72. R. L. Perry y W. L. Dunkle, *J. Dairy Sci.*, 40, 1152 (1957).
73. D. Pierce, *Chem. Met. Eng.*, 30, 872 (1924).
74. F. Pramuk y J. Westwater, *Chem. Eng.* Progr., 52, Symposium Ser., No. 18, 79, 1956.
75. H. Pursell, *Thesis Newark College of Eng.*, Nueva Jersey, 1954.
76. B. Reavell, *Trans. Inst. Chem. Eng. (London)*, 29, 301 (1951).
77. F. H. Rhodes, *Ind. Eng. Chem.*, 26, 944 (1934).
78. R. P. Rhodes y E. Gaden, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 1233 (1957).
79. A. Roberts, *British Coal Utilization Research Bull.*, 20, No. 5, 189 (1956).
80. W. Rodger y J. H. Rushton, *Chem. Eng. Progr.*, 52, 515 (1956).
81. J. H. Rushton, *Ind. Eng. Chem.*, 37, 422 (1945); 40, 1082 (1948); *Chem. Eng. Progr.*, 46, 395, 467 (1950); 47, 485 (1951); 49, 161, 267 (1953); 50, 587 (1954); 52, 319 (1956).
82. J. H. Rushton, D. Mack y H. Everett, *Trans. A.I.Ch.E.*, 42, 441 (1946).
83. J. Sachs, *Thesis* Illinois Inst. Technol., Chicago, 1952.
84. J. Sachs y J. H. Rushton, *Chem. Eng. Progr.*, 50, 597 (1954).
85. J. Schultz y E. Gaden, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 2209 (1956).
86. C. Shanahan y F. Cooke, *J. Appl. Chem. (London)*, 7, 645 (1957).
87. P. Shu, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 2204 (1956).
88. J. Snyder y M. Molstad, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 689 (1957).
89. C. Stoops y C. Lovell, *Ind. Eng. Chem.*, 35, 845 (1943).
90. J. Taylor, *Thesis* University of Delaware, Newark, Delaware, 1955.
91. B. Tennant, *Thesis* Illinois Inst. Technol., Chicago, 1952.
92. W. Tereshkevitch, *Thesis* Massachusetts Inst. Technol., Cambridge, Mass., 1956.
93. R. E. Treybal, *A. I. Ch. E. J.*, 4, 202 (1958).
94. V. Trice y W. Rodger, *A. I. Ch. E. J.*, 2, 205 (1956).
95. W. Uhl, *Chem. Eng. Progr.*, 51, Symposium No. 17, 93, 1955.
96. J. G. Van de Vusse, *Chem. Eng. Sci.*, 4, 178, 209 (1955).
97. T. Vermeulen, C. Williams y G. Langlois, *Chem. Eng. Progr.*, 51, 85 (1955).
98. O. G. Wegrich, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1153 (1953).
99. A. S. Weidembaun, *Advances in Chem. Eng.*, 2, 249 (1958).
100. A. M. White y S. Sumerford, *Ind. Eng. Chem.*, 25, 1025 (1933); 24, 1160 (1932).
101. A. M. White y S. Sumerford, *Chem. and Met. Eng.*, 43, 370 (1936).
102. A. M. White y E. Brenner, *Trans. A. I. Ch. E.*, 30, 570, 585 (1934).
103. R. Wilhem y T. Sauer, *Ind. Eng. Chem.*, 33, 453 (1941).
104. R. Wingard y C. Craine, *Alabama Polytech. Inst. Eng. Expt. Sta. Bull.*, No. 17, 3 (1952).
105. J. Wood y W. Badger, *Trans. A. I. Ch. E.*, 18, 435 (1922).
106. K. Yamamoto y Z. Kawahigasi, *Chem. Eng. (Tokyo)*, 20, 686 (1965).
107. T. N. Zwietering, *Chem. Eng. Sci.*, 8, 244 (1958).
108. R. Bates y R. Corpstein, *Ind. Eng. Chem.*, 55, (4), 310 (1963).
109. R. Biggs, *A. I. Ch. E. J.*, 9, 636 (1963).
110. E. Godleski y J. C. Smith, *A. I. Ch. E. J.*, 8, 617 (1962).
111. J. Gray, *Chem. Eng. Progr.*, 59 (3), 55 (1963).
112. C. S. Quillen, *Chem. Eng.*, 61 (6), 178 (1954).
113. J. Coulson y N. K. Maitra, *The Ind. Chemist.*, 26 (2), 55 (1950).
114. A. Hixon y J. C. Smith, *Chem. Eng. Progr.*, 45, 973 (1949).
115. J. R. Butters, *British Chem. Eng.*, 15, 41 (1970).
116. H. Robel y E. Barthell, *Chemische Technik*, 21, 11, 676 (1969).
117. J. Miles y C. Schefield, *Process Eng.*, 9, 77 (1968).

118. J. L. Fischer, *Chem. Eng.*, 69, 5 Feb., 83 (1962).
119. A. Brothman y G. Woollan, *Chem. Met. Eng.*, 52, 102 (1945).
120. D. Buslik, *Bull. Am. Soc. Testing Matt.*, 165, 66 (1950).
121. R. Blumberg y J. Maritz, *Chem. Eng. Sci.*, 2, 240 (1953).
122. H. Kramers, G. Baars y W. Knoll, *Chem. Eng. Sci.*, 2, 35 (1953).
123. P. Lacey, *J. Appl. Chem.*, 4, 257 (1954).
124. J. W. Richards, *Prog. Ind. Microb.*, 3, 143 (1964).
125. E. L. Gaden, *Sci. Repts. Instituto Sup. di Sanita*, 1, 161 (1966).
126. W. H. Bartholomew, Scale-up of submerged fermentation, *Adv. in Ap. Mic.*, 2, 289 (1968).
127. K. W. Norwood y A. B. Metzner, *A. I. Ch. E. J.*, 6, 432 (1960).
128. P. H. Caldembarnk y M. B. Moo-Young, *Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)*, 39, 337 (1961).
129. B. J. Michel y S. A. Miller, *A. I. Ch. E. J.*, 8, 262 (1962).
130. G. C. Lowrison, *Brit. Chem. Eng. and Proc. Techn.*, 17, 4, 331 (1971).
131. R. Elsworth, V. Williams y R. Harris-Smith, *J. Appl. Chem. (London)*, 7, 261 (1957).
132. J. Fick, H. Rea y T. Vermelen, *Univ. California Rad. Lab. Rept.*, No. 2545, 1954.
133. R. Finn, *Bacteriol. Revs.*, 18, 254 (1954).
134. A. Flynn y R. Treybal, *A. I. Ch. E. J.*, 1, 324 (1955).
135. R. Folsom y C. Ferguson, *Trans. A. S. M. E.*, 71, 73 (1949).
136. W. Forstall y E. Gaylord, *J. Appl. Mechanics.*, 22, 161 (1955).
137. H. Fossett, *Trans. Inst. Chem. Eng. (London)*, 29, 322 (1951).
138. H. Fossett y L. Prosser, *Proc. Inst. Mech. Engrs. (London)*, 45, 160, 224 (1949).
139. H. Foust y D. Mack, *Ind. Eng. Chem.*, 36, 517 (1944).
140. E. A. Fox y V. E. Gex, *A. I. Ch. E. J.*, 2, 539 (1956).
141. S. Friedland y J. C. Sylvester, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 2180 (1956).
142. S. Friedlander, *A. I. Ch. E. J.*, 3, 381 (1957).
143. A. Friedman y E. Lightfoot, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 1227 (1957).
144. P. Graybeal y R. Bechtel, *Ind. Eng. Chem.*, 49, No. 3, 42A (1957).
145. S. Green, *Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)*, 31, 327 (1953).
146. R. Gunness y J. Baker, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 497 (1938).
147. J. Hinze, *A. I. Ch. E. J.*, 1, 289 (1955).
148. F. Hirsekorn y S. Miller, *Chem. Eng. Progr.*, 49, 459 (1953).
149. A. W. Hixson, *Ind. Eng. Chem.*, 23, 923, (1002, 1160 (1931); 25, 1196 (1933); 29, 927 (1937); 33, 478 (1941); 33, 1433 (1941); 34, 120 (1942); 34, 194 (1942); 36, 488 (1944).
150. A. Hixson y A. Tenney, *Trans. A. I. Ch. E.*, 31, 113 (1935).
151. A. Hoffman, J. Montgomery y J. Moore, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1635 (1949).
152. T. Hooker, *Chem. Eng. Progr.*, 44, 833 (1948).
153. R. Hughes, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 947 (1957).
154. D. Humpreey y H. Van Ness, *A. I. Ch. E. J.*, 3, 283 (1957).
155. G. John, *Chem. Ing. Tech.*, 30, 529 (1958).
156. A. Johnson y G. Huang, *A. I. Ch. E. J.*, 2, 412 (1956).
157. D. Johnson, H. Saito y O. Hourgen, *A. I. Ch. E. J.*, 3, 411 (1957).
158. J. M. Beken, *Brit. Chem. Eng. and Proc. Techn.*, 17, 4, 332 (1971).
159. W. Roy Penny, *Chem. Eng.*, 78, marzo 22, 86 (1971).
160. M. Zlokarnik, *Chem. Ing. Tech.*, 39, 9 (1967).
161. P. M. C. Lacey, *J. Appl. Chem. London*, 4, 257 (1954).
162. P. M. C. Lacey, *Trans. Inst. Chem. Engrs. London*, 21, 52 (1943).
163. D. Buslik, *ASTM Bull.*, No. 165, 66 (1950).
164. D. J. Train, *J. Pharm. Pharmacol.*, 10, Supl. 127T (1958).
165. J. C. Williams, *Powder Technol.*, 2, 1, 13 (1968).
166. J. J. Fischer, *Chemical Eng.*, 67, 108 Aug. 8 (1960).
167. K. E. Clare, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 31, 128 (1935).
168. J. Coulson y N. K. Maitra, *Ind. Chemist*, 26, 55 (1950).

169. E. L. Grant, *Statistic at Quality Control*, McGraw-Hill, Nueva York, 1946.
170. J. A. Greathead y W. Simmonds, *Chem. Eng. Prog.*, 53, 194 (1957).
171. A. Hald, *Statistical Theory With Engineering Applications*, Ed. John Wiley & Sons, Nueva York, 1952.
172. G. Herdan, *Small Particle Statistics*, Elsevier, Amsterdam, 1953.
173. P. G. Hoel, *Introduction to Mathematical Statistics*, Ed. John Wiley & Sons, Nueva York, 1947.
174. J. H. Perry, *Chemical Engineers Handbook*, Ed. McGraw-Hill, 3a. ed., New York, 1950, Pág. 1195.
175. F. H. Valentin, *Chem. Engr. (London)*, 99, 208 (1967).
176. J. E. Miles y C. Schofield, *Process Engng.*, 77, 9 (1968).
177. N. Burak, *Chem. Ind.*, 85, 844 (1966).
178. P. J. Lloyd y P. C. Yeung, *Chem. Process Engng.*, 57, 1048 (1967).
179. B. M. Donald y B. Roseman, *Brit. Chem. Eng.*, 7, 749 (1962).
180. N. Harnby, *Powder Tech.*, 94, 1 (1967).
181. P. N. Rowe, *Trans, Inst. Chem. Engrs. (London)*, 43, 271 (1965).
182. J. R. Bourne, *Chem. Eng. (London)*, 202, 180 (1964).
183. S. S. Weidembaum, *Advances in Chemical Engineering*, T. 2, Pág. 209, 1958.
184. Y. Oyhama, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)*, 37, 17 (1940).
185. K. Stange, *Chem. Ingr. Tech.*, 26, 6, 331 (1954).
186. S. S. Weidembaum y C. F. Bonilla, *Chem. Eng. Prog.*, 51, 27J (1955).
187. P. V. Danckwerts, *Research (London)*, 6, 355 (1953).
188. C. Furnas, *Ind. Eng. Chem.*, 23, 1052 (1931).
189. T. Sakaino, *J. Asoc. Ceram. Jap.*, 65, 171 (1956).
190. L. T. Work, *Chem. Eng. Prog.*, 50, 476 (1954).
191. R. C. Wornick, *Premixing micro-ingredients*, Charles Pfizer lestures, Indiana, 1956.
192. H. Robel, *Chemische Technik*, 11, 676 (1969).
193. H. Kraft, *Verfahrenstechnik*, 3, 8, 344 (1969).
194. J. Taggart, *Handbook of Mineral Dressing*, Ed John Wiley & Sons, New York, 1945.
195. B. F. Dodge y C. Roming, *Sampling Inspection Tables*, Ed. John Wiley & Sons, Nueva York, 1944.

Capítulo 33

Extracción

H. A. MASSALDI

33.1. INTRODUCCION

A. Difusión

La extracción es una operación que forma parte de un grupo importante de operaciones unitarias conocidas como operaciones *difusionales* o de *transferencia* de *materia*. Estas se caracterizan por su objetivo común: tratar de separar la mezcla original en sus componentes puros. La separación se lleva a cabo por migración en escala molecular de uno o más componentes con respecto al resto debido a diferencias de composición.

Este mecanismo de transferencia se llama *difusión* y de allí el nombre de estas operaciones, las cuales deben distinguirse de las operaciones de separación puramente mecánicas, tales como la filtración, centrifugación, tamizado, etc.

Otra característica importante de estas operaciones es que las diferencias de composición necesarias son originadas por la *creación* de una nueva fase, ya sea por aplicación de calor como en destilación (se genera la fase vapor), o por agregado directo de una fase inmiscible como en la operación que nos ocupa, donde la nueva fase es el solvente. En este caso, como el solvente se agrega puro o con muy baja concentración de la sustancia a extraer, se establece una diferencia de composición entre ambas fases, que es la fuerza impulsora para la transferencia de materia. En la siguiente sección se analiza brevemente este punto.

B. Transferencia de Materia en Interfases

Veamos cuál es la situación que prevalece a ambos lados de la interfase durante la extracción. Las dos fases pueden ser líquidas, como en la extracción líquido-líquido, o una fase sólida y la otra líquida, como en la extracción sólido-líquido. Para ello utilizaremos el modelo de las dos películas, que debido a su simplicidad permite comprender rápidamente el problema. Este modelo supone la existencia de dos películas de fluido estanco a ambos lados de la interfase, a través de las cuales se produce la mayor diferencia de concentración (ver Fig. 33.1).

En la Fig. 33.1, C_L^α y C_L^β son las concentraciones del soluto en el seno de las fases α y β respectivamente, C_i^α y C_i^β son las concentraciones del soluto en la interfase, pero a ambos lados de la misma, C_i^β puede ser mayor que C_i^α (como en la figura) o viceversa, pero lo importante es que se puede considerar que están en equilibrio. δ_a y δ_β son los espesores hipotéticos de las películas a ambos lados de la interfase.

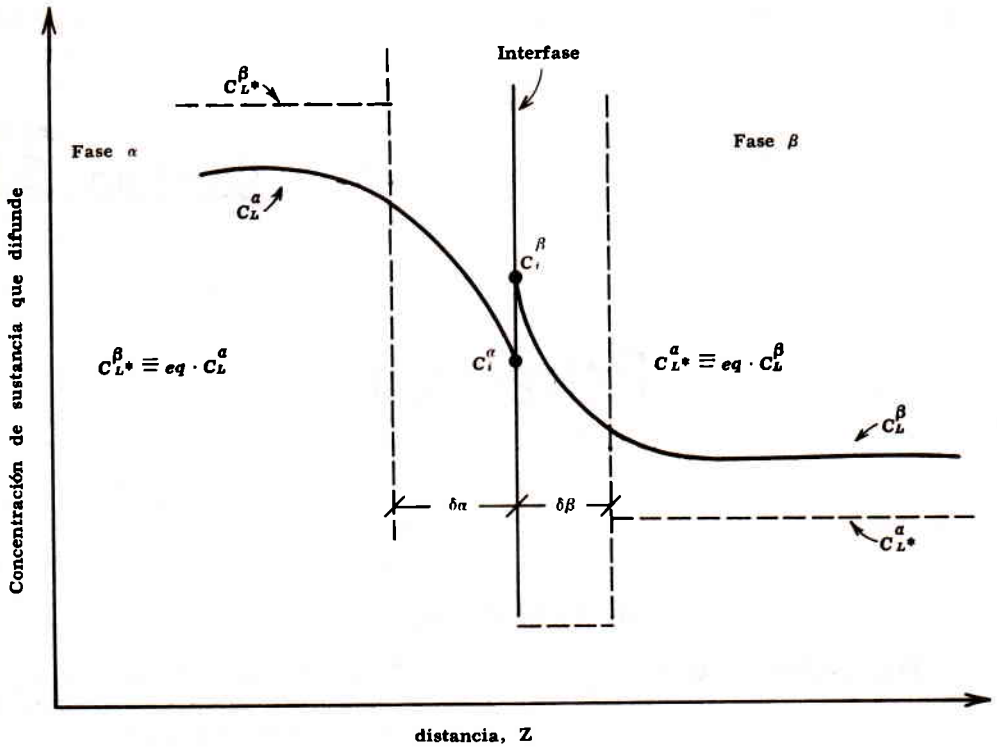


FIG. 33.1. Perfil de concentración del componente C para transferencia de materia entre dos fases líquidas. Modelo de las dos películas.

La fuerza impulsora para la transferencia es, en la fase $\beta(C^{\beta}_{i} - C^{\beta}_{L})$, y en la fase α, $(C^{\alpha}_{L} - C^{\alpha}_{i})$. Es útil también definir una fuerza impulsora global, que abarca las dos fases, como $(C^{\alpha}_{L} - C^{\alpha *}_{L})$, donde $C^{\alpha *}_{L}$ es la concentración del soluto en la fase α que corresponde a equilibrio con C^{β}_{i}. Esta definición, si bien es arbitraria, es necesaria, pues no se puede utilizar la diferencia $(C^{\alpha}_{L} - C^{\beta}_{L})$ por corresponder a distintas fases. Más adelante volveremos sobre este punto.

Las ecuaciones que determinan el flujo de soluto pueden plantearse considerando que el mecanismo de transferencia es difusional y que el sistema es binario en cada fase, es decir, compuesto por el soluto, *C*, y el solvente, *A* en la fase α, o *B* en la fase β.

La ecuación para *C* proviene de la expresión generalizada de la ley de Fick (Bird y cols., 1960) y tiene la forma,

$$N_C = -\frac{D^{\alpha}_{CA} C^{\alpha}_{T}}{1 - x^{\alpha}_{C}} \frac{dx^{\alpha}_{C}}{dy} \qquad [1]$$

La Ec. [1] expresa el flujo de materia en cualquier punto, dentro de la película para la transferencia, en el sentido *y* de la Fig. 33.1. Se puede escribir una expresión análoga para la fase $\beta \cdot x_C$ es la fracción molar de *C* y C_T es la concentración molar total, relacionados según:

$$x^{\alpha}_{C} \cdot C^{\alpha}_{T} = C^{\alpha} \qquad [2]$$

En esta expresión se ha supuesto que C^{α}_{T} no es función de *y*, lo cual constituye una aproximación. El término $1 - x^{\alpha}_{C}$ en el denominador proviene del hecho que *C* es el único componente que se transfiere puesto que, por ser los solventes inmiscibles, *A* y *B* no se mezclan y, por lo tanto, no se transfieren.

Se puede integrar la Ec. [1] suponiendo que N_C = cte (estado estacionario) y que

D^{α}_{CA} no es función de x^{α}_{C} Si realizamos la integración entre los límites de la película, se obtiene,

$$N_C = \frac{D^{\alpha}_{CA} C^{\alpha}_{T} (x^{\alpha}_{L} - x^{\alpha}_{i})}{\delta_{\alpha}(1 - x^{\alpha})_{ML}} \qquad [3]$$

donde,

$$(1 - x^{\alpha})_{ML} = \frac{(1 - x^{\alpha}_{i}) - (1 - x^{\alpha}_{L})}{\ln \dfrac{1 - x^{\alpha}_{i}}{1 - x^{\alpha}_{L}}} \qquad [4]$$

La ecuación equivalente a [3] para la fase β, es,

$$N_C = \frac{D_{CB} C^{\beta}_{T}}{\delta_{\beta}} \cdot \frac{x^{\beta}_{i} - x^{\beta}_{L}}{(1 - x^{\beta})_{ML}} \qquad [5]$$

C. Coeficiente de Transferencia de Materia

Las Ecs. [3] y [5] pueden escribirse como:

$$N_C = k^{\alpha}_{x}(x^{\alpha}_{L} - x^{\alpha}_{i}) \qquad [6]$$

$$N_C = k^{\beta}_{x}(x^{\beta}_{i} - x^{\beta}_{L}) \qquad [7]$$

donde $k_x{}^{\alpha}$ y $k_x{}^{\beta}$ son coeficientes de transferencia de materia, definidos acá según:

$$k_x{}^{\alpha} = \frac{D_{CA} C_T{}^{\alpha}}{\delta_{\alpha}(1 - x^{\alpha})_{ML}} \qquad [8]$$

y

$$k_x{}^{\beta} = \frac{D_{CB} C_T{}^{\beta}}{\delta_{\beta}(1 - x^{\beta})_{ML}} \qquad [9]$$

Es importante notar, que estos coeficientes incluyen el término $(1 - x)_{ML}$, por lo cual son función de la composición.

Las Ecs. [5] y [6] muestran claramente por qué $(C_L{}^{\alpha} - C_i{}^{\alpha})$ o $(C_i{}^{\beta} - C_L{}^{\beta})$ son llamados "fuerzas impulsoras". A mayor valor de esa diferencia, mayor es el flujo N_C.

Ahora bien, el problema de estas expresiones es que resulta muy difícil conocer $x_i{}^{\alpha}$ o $x_i{}^{\beta}$. Lo que se puede medir habitualmente es $x_L{}^{\alpha}$ o $x_L{}^{\beta}$. Por esta razón, es útil definir, por analogía con las Ecs. [5] y [6], un coeficiente "global" de transferencia, al cual le corresponde una fuerza impulsora global, tal como se mencionó anteriormente, dado por:

$$N_C = K_x{}^{\alpha}(x_L{}^{\alpha} - x_L{}^{\alpha *}) \qquad [10]$$

o

$$N_C = K_x{}^{\beta}(x_L{}^{\beta *} - x_L{}^{\beta}) \qquad [11]$$

donde $x_L{}^{\alpha *}$ y $x_L{}^{\beta *}$ son las concentraciones en equilibrio con $x_L{}^{\beta}$ y $x_L{}^{\alpha}$ respectivamente. La presencia de estas concentraciones (calculables, pero no de existencia real en el sistema) no es un inconveniente pues las Ecs. [10] y [11] constituyen una definición de $K_x{}^{\alpha}$ y $K_x{}^{\beta}$ por lo cual los valores de estos coeficientes se corresponden con las fuerzas impulsoras elegidas.

D. Relación entre Coeficientes Individuales y Globales

Tomando la fuerza impulsora de la Ec. [10], y descomponiéndola según:

$$x_L{}^{\alpha} - x_L{}^{\alpha *} = x_L{}^{\alpha} - x_i{}^{\alpha} + x_i{}^{\alpha} - x_L{}^{\alpha *} \qquad [12]$$

y suponiendo que, para un rango pequeño de composiciones, la relación de equilibrio se puede considerar lineal:

$$x_i{}^{\alpha} = m\, x_i{}^{\beta} + b \qquad [13]$$

$$x_L{}^{\alpha *} = m\, x_L{}^{\beta} + b \qquad [14]$$

se obtiene, reemplazando las Ecs. [13] y [14] en los dos últimos términos de [12].

$$x_L{}^{\alpha} - x_L{}^{\alpha *} = x_L{}^{\alpha} - x_i{}^{\alpha} + m(x_i{}^{\beta} - x_L{}^{\beta}) \qquad [15]$$

Recordando ahora las Ecs. [6], [7], [10] y [12], las diferencias en la ecuación [15] pueden ser reemplazadas por:

$$\frac{N_C}{K_x{}^{\alpha}} = \frac{N_C}{k_x{}^{\alpha}} + m\frac{N_C}{k_x{}^{\beta}} \qquad [16]$$

y como N_C es el mismo,

$$\frac{1}{K_x{}^{\alpha}} = \frac{1}{k_x{}^{\alpha}} + \frac{m}{k_x{}^{\beta}} \qquad [17]$$

Utilizando un procedimiento análogo, a partir de la fuerza impulsora en la Ec. [11] se obtiene,

$$\frac{1}{K_x{}^{\beta}} = \frac{1}{k_x{}^{\beta}} + \frac{1}{mk_x{}^{\alpha}} \qquad [18]$$

Las Ecs. [16] y [17] indican la relación entre los coeficientes globales y los coeficientes individuales de película. Esto es importante porque, si bien los coeficientes globales son los que más se utilizan, su valor debe ser determinado a partir de los coeficientes individuales.

Estas relaciones son de utilidad en el análisis de equipos de extracción por contacto continuo, que son los más usados en la industria farmacéutica y que veremos más adelante. Previamente es conveniente recordar algunos conceptos que se utilizarán en el desarrollo posterior.

E. Estado Estacionario y Transitorio

Se dice que un sistema se encuentra en estado estacionario, cuando las propiedades del mismo en cada punto, no varían con el tiempo, aunque sean distintos punto a punto. Inversamente, el estado transitorio es aquel en el cual las propiedades de cada punto varían con el tiempo. Por ejemplo, un recipiente que se está llenando (o vaciando) aumenta (o disminuye) continuamente su nivel, por lo cual la presión hidráulica de cada punto varía con el tiempo: está en estado transitorio.

Si el mismo recipiente se alimenta y vacía simultáneamente, con el mismo caudal, su nivel permanece constante y la presión en cada punto también; está en estado estacionario.

F. Procesos Continuos y Discontinuos

Un proceso *discontinuo* es aquel que se acerca espontáneamente a su terminación durante el intervalo de operación. Esto sucede porque no se alimenta el proceso en por lo menos uno de los materiales necesarios. Un ejemplo corriente es una hoguera, donde el oxígeno del aire se aporta en forma continua pero el otro material, la leña, es sólo aportado al comienzo, y el proceso termina cuando ésta se consume. Este tipo de proceso se encuentra necesariamente en estado transitorio.

El proceso *continuo* se caracteriza porque se suministran y retiran todos los materiales necesarios desde el principio. El proceso termina cuando arbitrariamente se elimina, por lo menos, una de las corrientes de alimentación. En este caso, puede existir estado estacionario o transitorio, dependiendo por ejemplo, de si el caudal de las corrientes es constante o cíclico.

Como posibilidad intermedia entre ambas, se encuentra el proceso semicontinuo, en el cual, por lo menos uno de los materiales necesarios se alimenta sólo al principio. Aunque los otros materiales se alimenten y extraen de manera continua, el sistema se encuentra necesariamente en estado transitorio. Un ejemplo sencillo es el de una hoguera, donde la leña sólo se aportó al comienzo, y el aire se proporciona de continuo, como se señaló más arriba.

PRIMERA PARTE

EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO

33.2. GENERALIDADES

Esta operación consiste en la separación de los componentes de una solución por contacto con otro líquido, no miscible, llamado solvente. Si la extracción se realiza en forma discontinua, en un único contacto (o etapa), se alcanzará el equilibrio entre las dos fases al cabo de cierto tiempo.

Para que exista separación, la concentración de equilibrio del soluto en cada fase debe ser distinta. En ese caso, se dice que el soluto se "distribuye" entre ambas fases.

Es habitual definir un coeficiente de partición, K, como la relación entre las concentraciones del soluto en las dos fases, $K = x_i^{\alpha}/x_i^{\beta}$ donde i es el componente en cuestión y α y β son las fases.

A. Utilidad de la Extracción Líquido-Líquido

Normalmente, el objetivo de una separación es obtener por lo menos uno de los componentes de la mezcla original con alto grado de pureza, como ocurre por ejemplo en Destilación. Ahora bien, el soluto obtenido por extracción se encuentra en forma de solución, por lo cual es necesario aplicar alguna otra operación (habitualmente destilación) para obtenerlo puro, y también para recuperar el solvente.

Cabe preguntarse entonces, por qué se realiza una extracción pura o, más generalmente, en qué casos es útil realizar una extracción. La respuesta es de índole económica: cuando el conjunto de la operación de extracción-recuperación posterior tiene menor costo que la destilación directa. Esto puede ocurrir en los siguientes casos:

— Cuando la solución obtenida es más concentrada que la original (menor cantidad de solvente a eliminar).

— Cuando el calor latente de vaporización del nuevo solvente es menor que el del original (menos gasto de calefacción).

— Cuando el soluto es sensible a la temperatura (puede descomponerse) y por destilación directa habría que trabajar al vacío (mayor costo de operación).

— Cuando los componentes originales son de propiedades físicas muy parecidas (dificulta la operación), pero químicamente distintas. Por ejemplo separación de aromáticos de parafinas.

B. Criterio de Selección de Solvente

1. Que proporcione un alto coeficiente de partición, lo cual permite usar menos solvente.
2. Que sea selectivo hacia el soluto.
3. Que tenga baja solubilidad mutua entre *A* y *B* (gran inmiscibilidad).
4. Que tenga alta recuperabilidad. Esto se refiere a la destilación ulterior, para lo cual conviene que la volatilidad relativa sea muy distinta de 1 y se caracterice por un bajo calor latente de vaporización.
5. Que tenga alta tensión interfacial, para favorecer la rápida coalescencia de emulsiones.
6. Que sea químicamente inerte, es decir, que no reaccione con los componentes originales.

C. Sistema de Operación

Se refiere a la forma en que se puede realizar el contacto entre las dos fases. Básicamente, existen dos posibilidades: a) Contacto en etapas discretas (también llamado contacto discontinuo en etapas) y b) Contacto diferencial (también llamado contacto continuo). La denominación indicada entre paréntesis puede llevar a confusión pues en ambos casos el proceso es *continuo*, desde el punto de vista definido anteriormente. Ambos sistemas se utilizan en la práctica y los métodos de diseño para cada caso se desarrollan más adelante.

33.3. EQUILIBRIO

Puesto que el estado de equilibrio entre las dos fases corresponde a haber alcanzado la máxima transferencia de materia posible, es necesario considerarlo previamente a los sistemas de operación.

Necesariamente, la extracción consta de dos fases y por lo menos tres componentes. Estos aparecen en concentración apreciable en ambas fases. A continuación se indican los elementos necesarios para el desarrollo:

A. Nomenclatura

A, *B*, *C*: Componentes. En particular, *A* es el solvente original, *B* es el nuevo solvente y *C* es el componente extraído.

F = Caudal (kg/h) de alimentación (compuesto por $A + C$).
S = Caudal de solvente puro (B).
E = Caudal de Extracto ($B + C +$ poco A), obtenido después de la extracción (producto).
R = Caudal de Refinado ($A +$ poco $C +$ poco B), obtenido después de la extracción (producto).

B. Representación Gráfica. Diagramas Ternarios

La representación gráfica utiliza una propiedad del triángulo equilátero por la que la suma de las distancias perpendiculares desde un punto interior a los lados, es igual a la altura del triángulo [ver Fig. 33.2(I)].

Luego, si representamos sobre cada vértice, el 100% en peso de un componente, todo punto interior al triángulo representa la composición de una mezcla de los 3 componentes [Fig. 33.2(II)]. Asimismo, los lados corresponden a una mezcla de 2 de los componentes. Así, el punto *J* representa una mezcla de aproximadamente 30% *A* y 70% *B*. Luego resumiendo,

Vértice: 1 componente
Lados: 2 componentes
Interior: 3 componentes

C. Balance de Materia. Regla de la Palanca

Consideremos dos soluciones de caudal *R* y *E* y que tienen la composición indicada en la Fig. 33.3 (también por los puntos *R* y *E*). Llamemos *M* al caudal que es suma de los caudales de ambas soluciones (*M* también podría ser mezcla original que se separa en dos fases *R* y *E*).

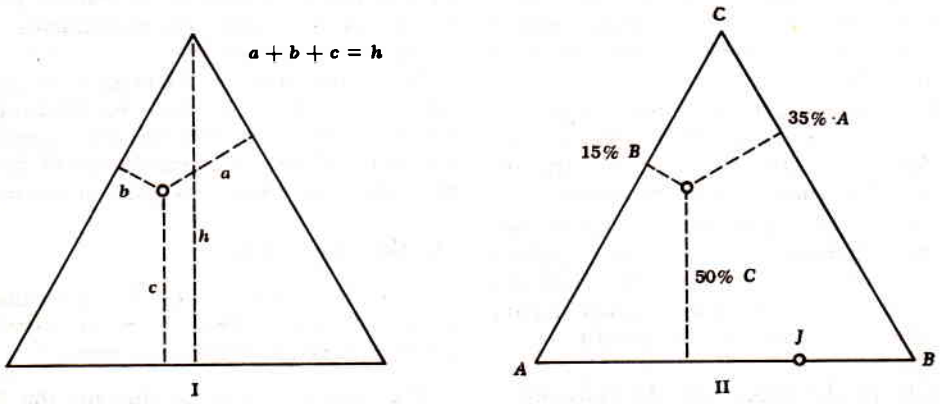


FIG. 33.2. Representación de datos en diagrama triangular de un sistema de tres componentes.

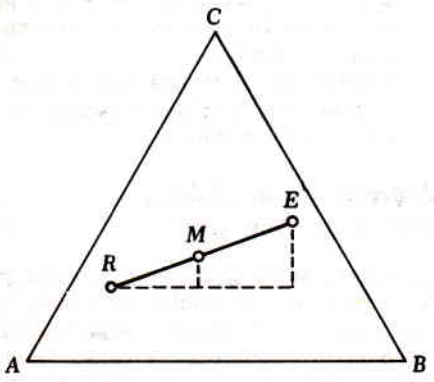


FIG. 33.3. Punto mezcla (M) en la regla de la palanca.

$$M = R + E \qquad [19]$$

La Ec. [19] es un balance de materia global. El balance puede realizarse en caudal másico (kg/h) o molar (kgmol/h). En lo que sigue, y por haber mayor existencia de datos de equilibrio directos en fracciones másicas, utilizaremos el caudal másico.

$$M \cdot X_M = RX_R + EX_E \qquad [20]$$

Donde X_M, X_R, X_E son las fracciones másicas de las corrientes correspondientes. La Ec. [20] indica que el punto M debe estar sobre la misma línea que une R con E, pues X_M es lineal con X_R y X_E.

Eliminando M de [19] y [20] se llega a:

$$\frac{R}{E} = \frac{X_E - X_M}{X_M - X_R} \qquad [21]$$

y por un análisis de semejanza de triángulos (Treybal, 1968) se puede demostrar que,

$$\frac{X_E - X_M}{X_M - X_R} = \frac{\overline{EM}}{\overline{MR}} \qquad [22]$$

de donde

$$\frac{R}{E} = \frac{\overline{EM}}{\overline{MR}} \qquad [23]$$

que es la forma que toma la regla de la palanca para el balance de materia con R y E. La Ec. [23] dice que los caudales (o masas si el proceso es discontinuo) de productos son inversamente proporcionales a las distancias que unen la composición del punto mezcla (M) con la composición de los productos.

Obviamente, la regla es también válida si se consideran 2 soluciones que se mezclan para dar M.

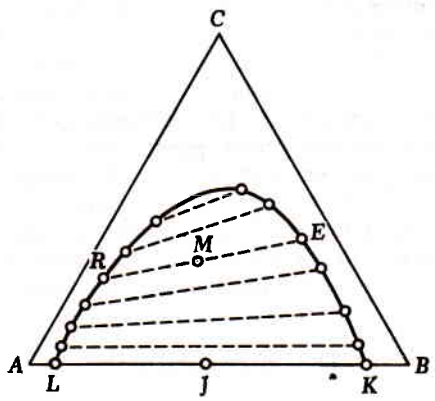


FIG. 33.4. Curva de equilibrio para el sistema tipo *a*. (Ver texto).

D. Sistemas Inmiscibles más Comunes

Veremos a continuación los diagramas de equilibrio, correspondientes a los dos sistemas de aparición más frecuentes en la práctica, para tres componentes.

a. Sólo un par de los componentes son parcialmente miscibles ($A - B$). Ejemplo de este tipo son H_2O (A), cloroformo (B), Acetona (C) o Benceno (A), H_2O (B), Acido Acético (C). Este es el sistema más frecuente. C, es por completo soluble en A y B, pero éstos son sólo parcialmente miscibles entre sí. La Fig. 33.4 muestra la curva de equilibrio correspondientes en el diagrama ternario.

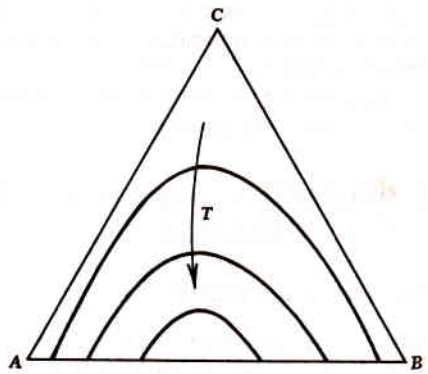


FIG. 33.5. Efecto de la temperatura sobre la curva de equilibrio para el sistema tipo *a*.

Los puntos L y K del diagrama representan mezclas binarias saturadas de A y B y de B en A respectivamente. Cualquier mezcla de composición intermedia, J por ejemplo, se separará en 2 mezclas de composición L y K en una relación de masas (o caudales) que dependen de la posición de J, de acuerdo a la regla de la palanca. Supongamos ahora que se agrega componente en cantidades crecientes a las mezclas L y K. Este aumenta la solubilidad mutua de A y B en cada fase, y los puntos sobre cada lado de la curva indicada corresponden a las composiciones de equilibrio entre ambas fases. La línea que une dichos puntos es llamada línea de unión y no *representa* composiciones de equilibrio excepto en sus extremos. Estas líneas son útiles en los diagramas para poder interpolar entre datos de equilibrio. Mezclas de composición ubicada por encima de la curva de equilibrio son totalmente homogéneas, es decir corresponden a una sola fase.

Mezclas de composición global como la del punto M de la Fig. 33.4, se separarán en 2 fases saturadas, una rica en A y la otra en B, tal como lo indican los puntos R y E sobre la curva.

En la mayoría de los casos, la solubilidad mutua de A y B aumenta con la *temperatura* y, por lo tanto, la zona útil para la separación (debajo de la curva) es más pequeña (Fig. 33.5).

b. Dos pares parcialmente miscibles ($A - B$ y $B - C$). Por ejemplo, el sistema clorobenceno (A), H_2O (B) y MeEt-Cetona (C). El diagrama correspondiente es el de la Fig. 33.6. (a). La

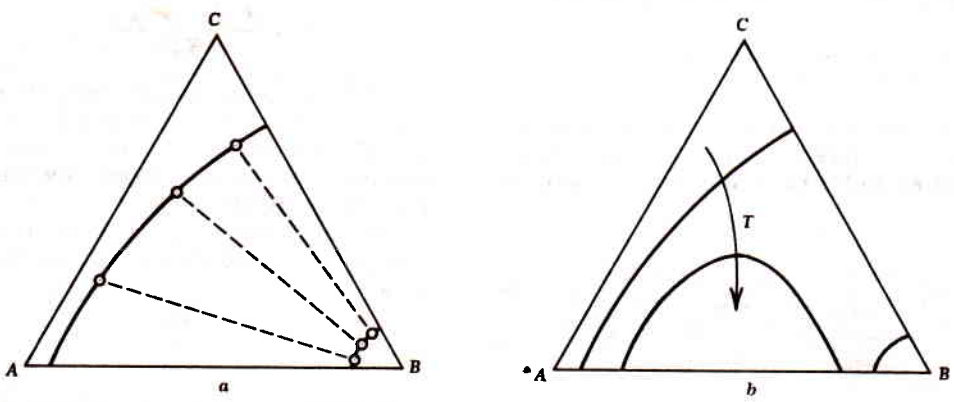


FIG. 33.6. Curva de equilibrio y efecto de la temperatura en el sistema tipo *b*.

Fig. 33.6 (b) indica el efecto de aumento de la temperatura, que como se observa tiende a convertirlo en el sistema anterior, al solubilizar totalmente un par de componentes.

33.4. OPERACION POR CONTACTO DISCRETO

A. Extracción en una Etapa

Etapa es el dispositivo que permite el contacto de las fases originales y la separación de los productos. Se define como etapa ideal a aquella en la cual los productos se encuentran en equilibrio a la salida.

Ahora bien, cualquier dispositivo práctico constituye una etapa real, debido a que para alcanzar el equilibrio se requerirían muy largos tiempos de contacto, lo cual en el caso de procesos continuos, conduciría a volúmenes de equipo demasiado grandes.

Un esquema de etapa real se muestra en la Fig. 33.7.

En el mezclador es donde se produce la transferencia de materia. Esto se hace más eficiente con un contacto íntimo entre las fases lo cual se lleva a cabo mediante un agitador. Una vez producida la transferencia, la mezcla pasa a un 2o. recipiente, el decantador, donde las fases se separan para dar los productos.

La etapa puede ser continua o discontinua, dependiendo de los requerimientos de producción. El proceso continuo permite una mayor producción horaria, pero es menos versátil que el proceso discontinuo, en el cual es posible cambiar el sistema después de cada extracción, si así se lo requiere.

a. *Cálculo de la Composición de los Productos*

El procedimiento de cálculo es el mismo para el proceso continuo o discontinuo, pues en ambos casos se supone, en primera instancia, que el tiempo de contacto es suficiente para alcanzar el equilibrio en ambos casos.

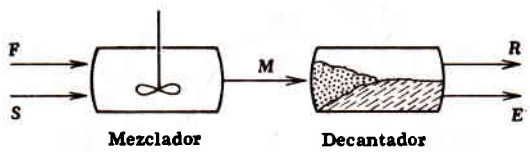


Fig. 33.7. Dispositivo práctico de una etapa para contacto discreto.

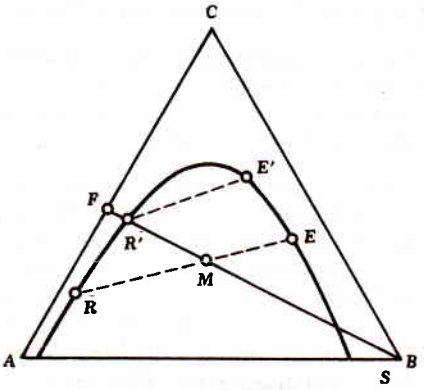


Fig. 33.8. Cálculo de las composiciones y solvente mínimo para extracción en una etapa.

En el proceso continuo el tiempo de contacto está dado por la relación volumen mezclador/caudal de mezcla.

b. *Balance de Materia*

De acuerdo a la Fig. 33.7, el balance global es:

$$F + S = M = R + E \qquad [24]$$

y el balance para el componente C es

$$FX_F = MX_M \qquad [25]$$

donde X_F y X_M son fracciones másicas.

De [24] y [25] se obtiene

$$X_M = \frac{FX_F}{F + S} \qquad [26]$$

$$S = \frac{F(X_F - X_M)}{X_M} \qquad [27]$$

La Ec. [26] indica la ubicación del punto M en el diagrama, conocidos F y S. La Ec. [27] permite calcular la cantidad de solvente necesario para lograr una composición X_M prefijada.

Alternativamente, X_M o S se pueden calcular por medio de la regla de la palanca,

$$\frac{F}{S} = \frac{\overline{MS}}{\overline{FM}} \qquad [28]$$

cuyos puntos F, M y S se indican en la Fig. 33.8.

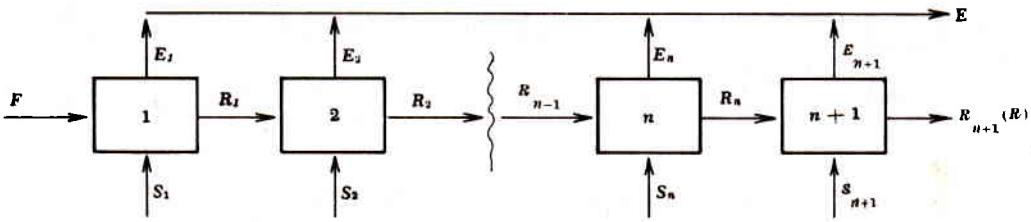


FIG. 33.9. Cascada de extracción con flujo cruzado.

Ahora bien, de acuerdo a la Ec. [19], M es también el punto mezcla de los productos R y E. Como se ha postulado que éstos se encuentran en equilibrio, la composición de los mismos se debe buscar ubicando la línea de equilibrio que pasa por M, tal como lo indica la línea de puntos en la Fig. 33.8.

c. *Cálculo de la Cantidad de Solvente Mínima*

Se entiende por tal, a la cantidad mínima que permite mantener dos fases, lo cual implica poder realizar la operación. Esa cantidad corresponde a la ubicación del punto M sobre el punto R' en la Fig. 33.8. Puede observarse que, de acuerdo a la regla de la palanca, en ese caso se obtiene una cantidad infinitesimal de extracto E' puesto que M coincide con R'.

B. Por Contacto en Varias Etapas

Es una extensión del proceso en una etapa, donde el refinado, R, se utiliza como alimentación para una nueva etapa, el refinado de ésta pasa como alimentación a otra etapa y así sucesivamente hasta alcanzar el grado de extracción deseado.

Existen dos posibilidades para realizar el contacto entre refinado y solvente en cada etapa, en cuanto a lo que se llama *configuración de flujo*: a) Flujo cruzado y b) Flujo en contracorriente.

a) *Flujo cruzado*: el esquema de flujo se indica en la Fig. 33.9.

La característica de esta configuración es que, en cada etapa, se agrega solvente fresco y se obtiene un extracto en forma independiente de las otras etapas, que es recolectado en común.

Por su parte, el refinado que se va agotando sucesivamente en el componente C, es alimentado de etapa en etapa.

El problema de diseño consiste en calcular qué número de etapas es necesario para alcanzar la composición final deseada en R_{n+1}. El balance de materia para cada etapa es similar al ya indicado para el caso de una etapa. Utilizando la línea de equilibrio, se determinan las composiciones de E y R a la salida de cada etapa, comenzando por la etapa de alimentación F. Cuando se alcanza la composición final R, se cuenta el número de veces que se ha realizado el procedimiento, y ése es el número de etapas. En la Fig. 33.10 se indica el cálculo gráfico correspondiente, para tres etapas.

Cada valor de R es unido con el vértice B dando distintos puntos mezcla correspondientes a las distintas etapas.

La cantidad y composición del extracto acumulado E se determina fácilmente por un balance de materia, pues se conoce la cantidad y composición de los extractos individuales.

b) *Flujo en contracorriente*

Podría parecer lógico, antes de estudiar esta configuración, considerar el caso de flujo en cocorriente. Veamos por qué no es ne-

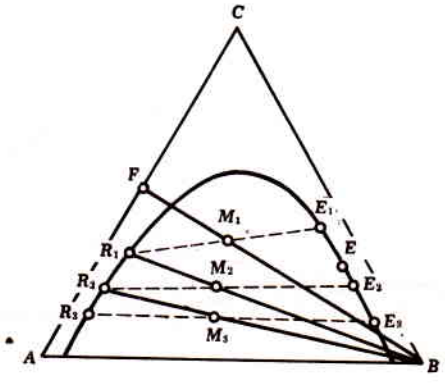


FIG. 33.10. Cálculo del número de etapas ideales para extracción con flujo cruzado.

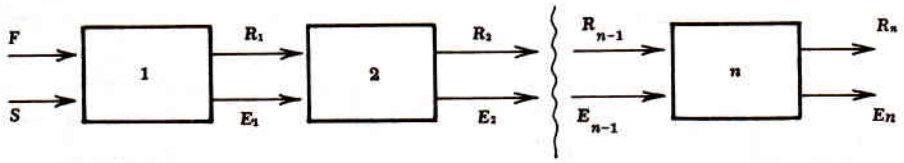


FIG. 33.11. Cascada de extracción en cocorriente.

cesario. La Fig. 33.11 indica el esquema en cocorriente.

Se observa que en este caso, no se introduce solvente fresco en cada etapa, como en flujo cruzado, sino que los productos de cada etapa alimentan a la siguiente, etc. Pero si recordamos que hemos supuesto toda etapa como ideal, a la salida de la primera los productos ya están en equilibrio y, por lo tanto, nada se logra agregando más etapas, es decir, la composición de R_n y E_n es la misma que R_1 y E_1, que corresponde a una sola etapa.

La configuración en contracorriente, por el contrario, aumenta notablemente la pureza de los productos, con un gasto mínimo de solvente. La Fig. 33.12 muestra el esquema correspondiente.

El subíndice de las corrientes siempre corresponde a la etapa que abandona cada corriente. Cualitativamente puede comprenderse la razón para la mayor eficiencia de esta configuración: se introduce el solvente fresco, sin componente *C*, en la etapa donde es más difícil extraerlo, pues R_{n-1} ya está muy agotado en ese componente. En cada etapa del final hacia adelante. La fase extracto se va enriqueciendo en *C*, pero, a su vez la fase refinado también aumenta su composición X_R hasta la entrada en la primera etapa donde se pone en contacto la alimentación original, *F* de concentración máxima en C con un extracto relativamente rico en C, pero que tiene todavía poder de extracción. En otras palabras, la fuerza impulsora para la transferencia se ha mantenido casi constante a lo largo de la "batería" o "cascada" de extractores.

El balance global de materia para los extremos de la cascada, es en relación a la Fig. 33.12:

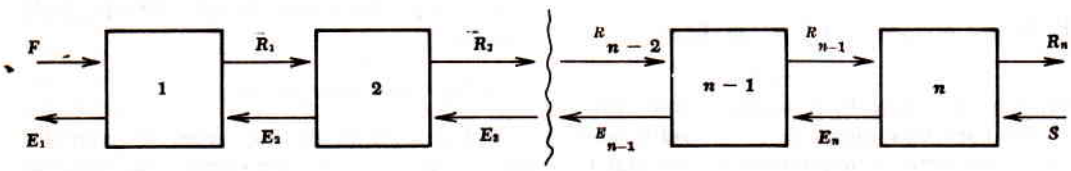


FIG. 33.12. Cascada de extracción en contracorriente.

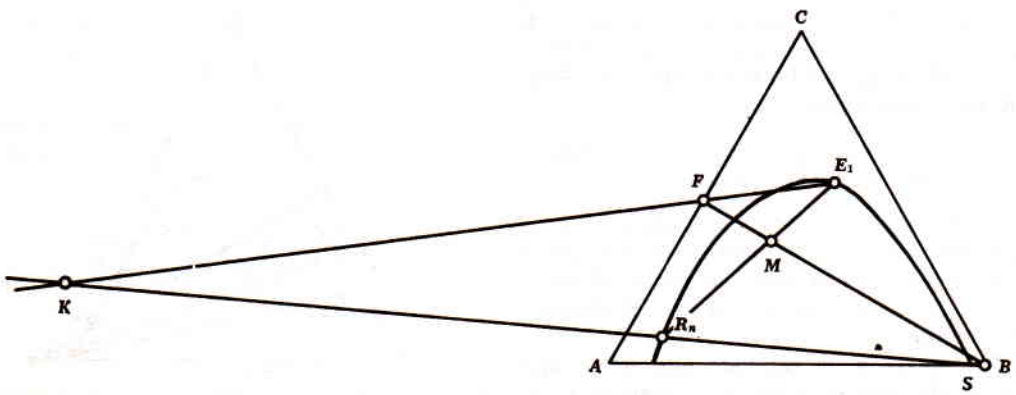


FIG. 33.13. Punto mezcla y punto diferencia para cascada de extracción en contracorriente.

$$F + S = M = E_1 + R_n \qquad [29]$$

Asimismo, es aplicable la regla de la palanca entre las composiciones extremas, lo cual nos permite localizar el punto M, como se indica en la Fig. 33.13.

La Ec. [29] indica que una vez conocido M, podemos determinar E_1 a partir de R_n, por medio también de la regla de la palanca, como se indica en la Fig. 33.13.

Es importante reconocer que E_1 y R_n no están en equilibrio y, por lo tanto, la línea que los une no es una línea de equilibrio sino una línea auxiliar tal como la que une F y S. Habitualmente, la composición R_n es un dato de diseño al igual que F, y la composición E_1 la encontramos como se explicó más arriba.

Para encontrar el número de etapas necesario para alcanzar R_n se utiliza también un método gráfico basado en la Fig. 33.13. Este es similar al procedimiento para una etapa y flujo cruzado y se basa también en la regla de la palanca y en la utilización de las líneas de equilibrio. Sin embargo, la justificación del mismo no es obvia y requiere una extensión considerable. El lector interesado puede recurrir a textos específicos (Treybal, 1963; Treybal, 1968) para estudiar este punto. Por otra parte, el procedimiento es sencillo, como se ve a continuación: éste consiste en localizar lo que se llama "polo" o "punto diferencia" a partir del diagrama de la Fig. 33.13. Esto se logra uniendo los puntos $\overline{E_1F}$ y $\overline{SR_n}$, y extrapolando las líneas hasta que se corten, lo cual ocurre generalmente fuera del diagrama (punto K en la Fig. 33.13).

A continuación se ubica la línea de equilibrio que pasa por E_1 y se determina la ubicación de R_1 sobre el lado opuesto de la curva de equilibrio. Esto coincide con el esquema de la Fig. 33.12, donde E_1 y R_1 son corrientes que están en equilibrio pues abandonan la etapa. A partir de R_1 se debe encontrar la composición E_2 en el diagrama. Esto se logra uniendo los puntos $\overline{KR_1}$ y extrapolando hasta la parte opuesta de la curva de equilibrio. E_2 y R_1 son composiciones de corrientes que *se cruzan* entre etapas y *no están* en equilibrio. Nuevamente a partir de E_2 se ubica R_2 con la línea de equilibrio y luego E_3 a partir de K y R_2, y así hasta alcanzar R_n. El número de líneas trazadas desde K es el número le etapas ideales necesario. Un cálculo correspondiente a ocho etapas se muestra en la Fig. 33.14.

El punto diferencia, K, puede estar a la izquierda del diagrama, como en la Fig. 33.14, o a la derecha del mismo, dependiendo de la cantidad de solvente a utilizar. Así, mayores cantidades de solvente hacen desplazar el punto K hacia la derecha, con lo cual la composición de E_1 disminuye y eventualmente la extrapolación de $\overline{FE_1}$ y $\overline{R_nS}$ se cortan a la derecha del diagrama. El procedimiento de cálculo de las etapas es el mismo ya mencionado.

c. *Cálculo de la Cantidad de Solvente Mínima*

Si una de las líneas trazadas desde el punto K coincide con una línea de equilibrio, es imposible progresar en el cálculo de la Fig. 33.14, lo cual es equivalente a decir, que se necesitaría un infinito número de

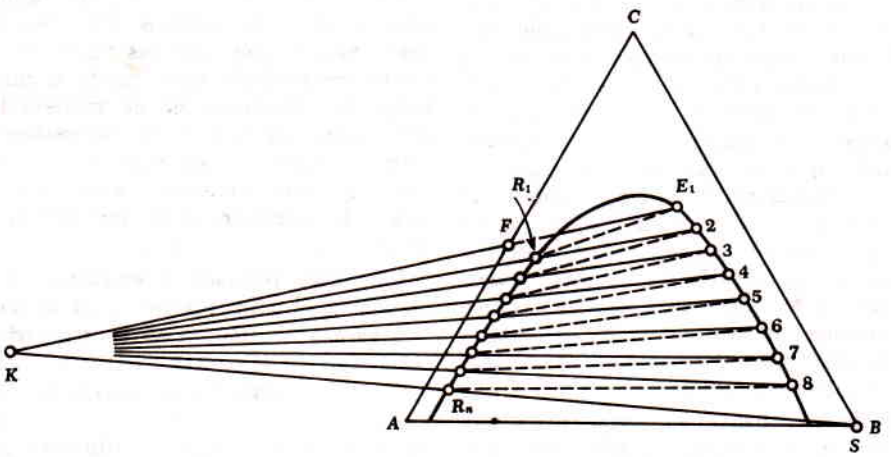


FIG. 33.14. Cálculo del número de etapas ideales para cascada de extracción en contracorriente.

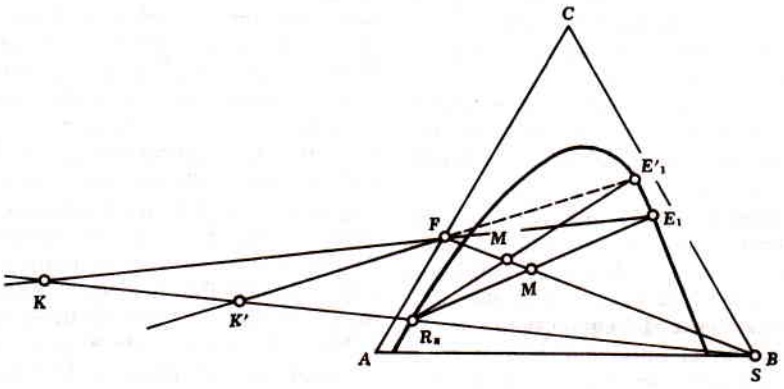


FIG. 33.15. Cálculo del solvente mínimo para cascada de extracción en contracorriente.

etapas para cumplir la operación. Esta situación puede ocurrir cuando el punto *K* está ubicado más cerca del diagrama, lo cual corresponde a menor cantidad de solvente, y la condición de imposibilidad corresponde a la cantidad de solvente mínimo. En la Fig. 33.15 el punto *K'* corresponde a solvente mínimo y el punto *K*, a un punto de operación posible, con mayor cantidad de solvente.

d. *Eficiencia de Etapa*

En lo visto hasta aquí, hemos supuesto que los productos que salen de cada etapa se encuentran en equilibrio. Obviamente, esto no es así en la práctica, pues se necesitaría un tiempo de contacto muy alto —lo cual implicaría grandes volúmenes de equipo— para alcanzar esa condición, y los productos alcanzarán una composición que es sólo un porcentaje de la correspondiente al equilibrio. Luego entonces, el número de etapas necesario para alcanzar una dada composición de producto —en el caso de multietapas— es mayor que el calculado suponiendo equilibrio. En otras palabras, el número de etapas reales es mayor que el de las ideales. La eficiencia global es, justamente, la relación entre ambos valores: E^o = No. etapas ideales/No. etapas reales. Conociendo el No. de etapas ideales y E^o es posible entonces determinar el No. de etapas reales. Existen otras definiciones de eficiencia que también se utilizan.

El problema consiste en poder encontrar en la literatura el valor de eficiencia que corresponda al sistema en estudio. Esto es así, pues no existen buenas correlaciones generalizadas dado la complejidad del problema. Algunos datos y correlaciones específicos se pueden encontrar en Perry (1975) y Treybal (1963). Por fortuna, en extracción por contacto discreto, la eficiencia es relativamente alta, del orden de 80 al 95% en la mayoría de los casos, y siempre que la agitación sea apropiada. Por ello, no se cometerá mucho error si, en ausencia de datos precisos, se toma un valor conservativo de eficiencia, por ejemplo, 85% y con ello se determina el número de etapas reales.

33.5. OPERACION POR CONTACTO DIFERENCIAL

La extracción líquido-líquido también se lleva a cabo en equipos que permiten un contacto continuo entre las fases, en las cuales la composición varía punto a punto a lo largo del aparato y no de manera intermitente como en la cascada de extractores en etapas. Existen varios tipos de equipos que permiten este contacto, pero esquemáticamente la situación es la que indica la Fig. 33.16.

Las fases refinado y extracto, correspondientes a la alimentación y al solvente respectivamente, circulan en contracorriente. Al igual que en el sistema en etapas, si circularan en cocorriente, se alcanzaría el equilibrio luego de un corto trayecto y el resto de la torre no cumpliría ninguna función. Aunque en la Fig. 33.16 es la fase refinado

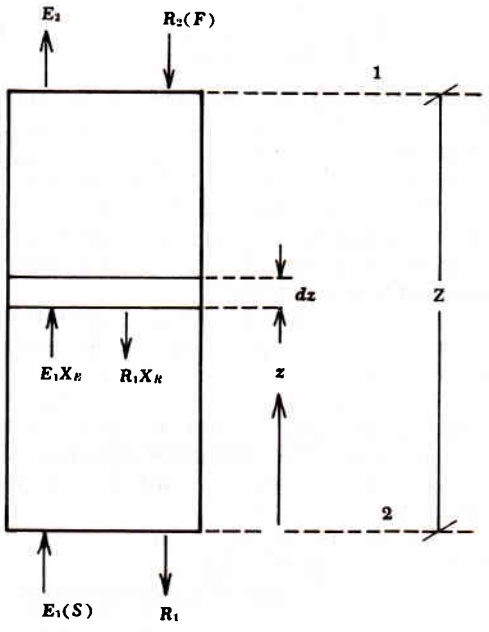


FIG. 33.16. Esquema de contacto diferencial en contracorriente.

la que circula de arriba hacia abajo como si fuera la fase más densa, la situación puede ser a la inversa, si la fase extracto es la más densa. Esto no cambia en absoluto los desarrollos subsiguientes.

El método de diseño para equipos que realizan este contacto es por completo distinto al utilizado para los de contacto discreto en etapas debido a que el tipo de interacción entre las fases es sustancialmente diferente. Así, en este caso, el tiempo durante el cual los elementos de volumen de cada fase intercambian materia entre sí —el tiempo de contacto— es muy pequeño, del orden de los centésimos o milésimos de segundo y por lo tanto se obtiene un muy pequeño acercamiento al equilibrio durante ese contacto. La magnitud del intercambio durante el mismo depende ahora de la velocidad de transferencia de materia a nivel diferencial (ver Sección 33.1.B) determinada por el coeficiente y la fuerza impulsora correspondientes. El rendimiento total de la operación, a su vez, puede pensarse como resultante de un número muy grande de estos contactos en serie o, en otras palabras, como un número infinito de etapas diferenciales.

A. Métodos de Diseño

Antes de desarrollar el método moderno de diseño, es conveniente referirse a un método tradicional, que, cuando es posible, se puede usar debido a su simplicidad. Es el método de la H.E.T.S., o altura equivalente a un plato teórico. Este ignora la diferencia entre el contacto en etapas y el contacto diferencial y computa los cambios de concentración en la torre mediante el método indicado en 33.4. B. b. como si se identificaran en la torre zonas de cambios discretos en la composición. Luego multiplica el número de zonas (equivalente al número de etapas teóricas)por la altura de cada zona, o H.E.T.S., para obtener la altura activa de la torre.

El problema de este método es la estimación de H.E.T.S., que debe provenir de datos experimentales y la dificultad reside en que aquella depende de demasiadas variables de operación, no sólo de las que determinan el área de transferencia, sino, lo que es más grave, de las velocidades de flujo e inclusive de la concentración aun para el mismo sistema. Esto se debe justamente a la incapacidad del método para tener en cuenta el diferente funcionamiento del equipo de contacto diferencial. Por ello, es poco probable encontrarse en una situación en la cual se disponga de ese dato en condiciones muy similares a las requeridas. Sin embargo, si esto ocurre, puede y debe usarse el método.

El método que se describe a continuación, por tener un fundamento teórico correcto, es preferible y debe usarse en la generalidad de los casos.

B. Ecuación de Diseño

Con referencia a la Fig. 33.16. denominando R y E a los caudales de refinado y extracto en kg mol/h y x_R y x_E a la fracción molar del componente C en cada fase, se puede plantear el siguiente balance diferencial de materia para el sector de torre correspondiente a la altura dz, tomando como positivo el sentido de circulación según z en la figura:

$$-d(-Rx_R) = d(Ex_E) = d\varphi_{\ell} \qquad [30]$$

que indica simplemente que la cantidad de C, $d\varphi_{\ell}$, que se extrae de la fase R es incorporada a la fase E.

De acuerdo a lo visto en la Sección 33.1.B., la misma cantidad de C que se transfiere puede ser expresada en términos de la velocidad de transferencia de materia (Ec. [38] y [39]), la cual adaptada a la nomenclatura de esta sección es

$$N_C = K_E(x_E^* - x_E) = K_R(x_R - x_R^*) \qquad [31]$$

donde x_E^* y x_R^* tienen el sentido de concentraciones hipotéticas de equilibrio, ya discutido en 33.1.B.

Si en la Ec. [31] multiplicamos por el área de transferencia, dA, correspondiente a la altura dz, se obtiene $d\varphi_C$:

$$\begin{aligned} d\varphi_C &= N_C dA = K_E(x_E^* - x_E)dA \\ &= K_R(x_R - x_R^*)dA \end{aligned} \qquad [32]$$

Es conveniente representar el área de transferencia dA en términos de a, área interfacial de sistema, con unidades de m^2/m^3 de torre y de S, sección transversal de la torre (m^2).

$$dA = aSdz \qquad [33]$$

Reemplazamos [33] en [32], e igualando a [30] se obtiene:

$$\begin{aligned} d(Rx_R) = d(Ex_E) &= K_R(x_R - x_R^*)a\ Sdz \\ &= K_E(x_E - x_E^*)aSdz \end{aligned} \qquad [34]$$

Tomando los términos correspondientes de la Ec. [34] se expresa el diferencial de altura como:

$$\begin{aligned} dz &= \frac{d(Rx_R)}{K_R aS(x_R - x_R^*)} \\ &= \frac{d(Ex_E)}{K_E aS(x_E^* - x_E)} \end{aligned} \qquad [35]$$

La Ec. [35] es la *Ecuación de diseño*, pues una vez integrada, permite conocer una de las dimensiones del equipo, que es la altura activa, Z. Ahora bien, cuál de los dos términos que aparecen en la ecuación se debe usar, depende de las consideraciones que se indican más adelante.

C. Altura y Número de Unidades de Transferencia: H.T.U. y N.T.U.

Integrando la Ec. [35] entre los extremos 1 y 2 de la torre (Fig. 33.16), la ecuación queda,

$$Z = \int_1^2 dz = \int_1^2 \frac{d(Rx_R)}{K_R aS(x_R - x_R^*)} = \int_1^2 \frac{d(Ex_E)}{K_E aS(x_E^* - x_E)} \qquad [36]$$

Con el objeto de computar las integrales de la Ec. [36], es conveniente reordenar algunos de los factores del integrando para lograr una mejor simplicidad. En primer lugar, debe observarse que tanto R como E no son constantes, sino que varían a lo largo de la torre. Ello es debido a que la transferencia de materia es en un solo sentido, puesto que el componente C pasa de R hacia E y ninguna otra sustancia lo hace en sentido contrario. Acá debemos señalar que puede existir flujo del componente A hacia E o del componente B hacia R, pero para el presente análisis es razonable suponerlo despreciable. En ese caso, lo que se mantiene constante en cada fase, es el caudal de todo lo que no es C, es decir, el producto $R(1 - x_R)$ y $E(1 - x_E)$.

Luego, para la fase R puede escribirse:

$$\begin{aligned} d(Rx_R) &= d\left[\frac{R(1 - x_R)x_R}{(1 - x_R)}\right] \\ &= R(1 - x_R)d\frac{x_R}{(1 - x_R)} \\ &= \frac{R}{1 - x_R}dx_R \end{aligned} \qquad [37]$$

Por otra parte, recordemos que K_R es proporcional a $1/(1 - x_R)_{ML}$ a través de los coeficientes individuales de transferencia (ver la Sección 33.1.C). Luego, el producto $K_R(1 - x_R)_{ML}$ se puede considerar constante en lo que respecta a variaciones de composición.

Entonces, reemplazando la Ec. [37] en la primera igualdad de la [36] y multiplicando el integrando de la misma por $(1 - x_R)_{ML}/(1 - x_R)_{ML}$, queda, luego de reordenar,

$$Z = \frac{R}{K_R aS(1 - x_R)_{ML}} \int_1^2 \frac{(1 - x_R)_{ML}dx_R}{(1 - x_R)(x_R - x_R^*)} \qquad [38]$$

donde, para extraer el término indicado de la integral, se ha considerado que, si bien R varía a lo largo de la torre, K_R también varía en forma proporcional y, por lo tanto, su cociente es de esperar que se mantenga aproximadamente constante.

Analicemos brevemente los términos de la Ec. [38]. Puede observarse que el integrando

es adimensional y depende sólo de factores relacionados con diferencias de composición. En particular el término $1/(x_R - x_R^*)$ es la inversa de la fuerza impulsora local y consiguientemente cuanto menor es la misma mayor es su inversa y también la integral que la contiene. Entonces, la integral es una medida de la dificultad de la separación y se denomina número de unidades de transferencia, o *N.T.U.*

El factor que multiplica la integral tiene unidades de longitud y recibe el nombre de altura de la unidad de transferencia, o *H.T.U.* El mismo contiene la influencia del caudal r y de la velocidad de transferencia específica, a través del coeficiente K_R.

El producto de ambos términos da la altura total Z, según:

$$Z = H.T.U._{OR} \cdot N.T.U._{OR} \qquad [39]$$

Donde el subíndice *OR* indica que la expresión se basa en coeficientes globales de transferencia y en la fuerza impulsora medida sobre la fase *refinado.*

Una expresión totalmente análoga se obtiene partiendo de la segunda igualdad de la Ec. [36], para la fase extracto:

$$Z = \frac{E}{K_E a(1 - x_E)_{ML} S} \int_1^2 \frac{(1 - x_E)_{ML} dx_E}{(1 - x_E)(x_E - x_E^*)} = H.T.U._{OE} \cdot N.T.U._{OE} \qquad [40]$$

Es posible ahora analizar cuál de las expresiones, [39] o [40], es conveniente utilizar para calcular la altura.

D. Etapas Controlantes

En las Secciones 33.1.B y 33.1.C se mostró cómo ocurre la transferencia de materia entre 2 fases, por medio del modelo simple de las 2 películas. Puede observarse allí que el mecanismo de transporte es en *serie*, por analogía con el caso de la corriente eléctrica cuando atraviesa resistencias sucesivas. Esto se ve reflejado en las expresiones para los coeficientes globales de transferencia, Ec. [16] y [17].

Estas ecuaciones, adaptadas a la nomenclatura *R* y *E* para las fases e incluyendo el área interfacial a, son

$$\frac{1}{K_R a} = \frac{1}{k_R a} + \frac{m}{k_E a} \qquad [41]$$

$$\frac{1}{K_E a} = \frac{1}{m k_R a} + \frac{1}{k_E a} \qquad [42]$$

donde m, la pendiente de la curva de equilibrio es

$$m = \frac{dx_R}{dx_E} \qquad [43]$$

Las Ecs. [41] y [42] indican que K_R y K_E dependen no sólo de los coeficientes individuales de transferencia, sino también de m, que puede variar sustancialmente en el rango de composiciones de trabajo. Entonces, puesto que K_R y K_E se han quitado de la integral en las Ecs. [38] y [40], es necesario considerar en qué condiciones, desde el punto de vista de las Ecs. [41] y [42] pueden K_R o K_E ser consideradas constantes. La respuesta es, en principio, simple: cuando el término que contiene m en las Ecs. [41] o [42] es despreciable frente al otro. Esto ocurre en la Ec. [41], cuando k_E es muy alto en relación a k_R y resulta $K_R = k_R$. En este caso se dice que la etapa controlante está en la fase refinado, pues toda la transferencia está determinada por la velocidad del transporte en la película de refinado. Por consiguiente, entonces, es más correcto utilizar la Ec. [38]. Cuando la situación es tal que k_E es mucho menor que k_R, la Ec. [42] indica que $K_E = k_E$ y entonces se debe utilizar la Ec. [40]. En este caso se dice que la etapa controlante está en la fase extracto.

E. Cálculo de N.T.U.

Vimos que la definición $N.T.U._{OR}$ es:

$$N.T.U._{OR} = \int_1^2 \frac{(1 - x_R)_{ML} dx_R}{(1 - x_R)(x_R - x_R^*)} \qquad [44]$$

La cantidad $(1 - x_R)_{ML}$ es la media logarítmica de las concentraciones de lo que no es soluto, dada por:

$$(1 - x_R)_{ML} = \frac{(1 - x_R^*) - (1 - x_R)}{\ln \dfrac{(1 - x_R^*)}{(1 - x_R)}} \qquad [45]$$

Si las soluciones son moderadamente diluidas, puede reemplazarse la media logarítmica por la media aritmética:

$$(1 - x_R)_{ML} \approx \frac{(1 - x_R^*) + (1 - x_R)}{2} \qquad [46]$$

Sustituyendo [46] en [44],

$$N.T.U./_{OR} = \int_1^2 \frac{dx_R}{x_R - x_R^*} + \frac{1}{2}\ln\frac{1 - x_{R1}}{1 - x_{R2}} \qquad [47]$$

y la integral de la Ec. [47] se puede evaluar rápidamente por integración gráfica o computación, aunque en este último caso, no es mucho más complicado utilizar en forma directa la Ec. [44].

Si en lugar de utilizar fracciones molares se utilizan fracciones másicas como medida de concentración la ecuación para $N.T.U./_{OR}$ es:

$$N.T.U./_{OR} = \int_1^2 \frac{dX_R}{X_R - X_R^*} + \frac{1}{2}\ln\frac{1 - X_{R1}}{1 - X_{R2}} + \tfrac{1}{2}\ln\{[X_1(r - 1) + 1]/[X_2(r - 1) + 1]\} \qquad [48]$$

donde:

$$r = \frac{\text{P. Molecular no Solutos}}{\text{P. Molecular Soluto}}$$

y se pueden utilizar los diagramas de equilibrio en fracciones másicas, como frecuentemente se encuentran.

Expresiones exactamente similares a las Ecs. [47] y [48] para la fase extracto pueden utilizarse sustituyendo el subíndice R por E y cambiando el signo de la fuerza impulsora dentro del integrando.

Las *soluciones diluidas* presentan un caso particular. En éste, sólo la integral de la Ec. [47] es significativa, y si consideramos que la pendiente de la curva de equilibrio es constante y pasa por el origen, es decir, $m = x_R^*/x_E$, se puede demostrar (Treybal, 1968) que la Ec. [47] se reduce a:

$$N.T.U./_{OR} = \frac{\overbrace{\ln\left[\frac{x_{R2} - mx_{E1}}{x_{R1} - mx_{E1}}\left(1 - \frac{mR}{E}\right) + \frac{mR}{E}\right]}^{F_R}}{1 - \frac{mR}{E}} \qquad [49]$$

Similarmente para la fase extracto, el resultado es:

$$N.T.U./_{OR} = \frac{\overbrace{\ln\left[\frac{x_{E1} - x_{R2}/m}{x_{E2} - x_{R2}/m}\left(1 - \frac{E}{mR}\right) + \frac{E}{mR}\right]}^{F_E}}{\frac{1 - E}{mR}} \qquad [50]$$

Las Ecs. [49] y [50] se han resuelto para distintos valores de las variables y se encuentran graficadas en Treybal (1968) con F_R o F_E como ordenada y $N.T.U./_{OR}$ o $N.T.U./_{OE}$ como abscisa, con mE/R o R/mE como parámetro respectivamente, lo cual provee una estimación rápida del *N.T.U.* para el caso de soluciones diluidas.

Otros casos particulares, con soluciones algebraicas de uso directo se pueden consultar en Treybal (1963).

Estimación de H.T.U.

La definición de $H.T.U./_{OR}$ es:

$$H.T.U./_{OR} = \frac{R}{K_R a(1 - x_R)_{ML} S} \qquad [51]$$

Se observa que el *H.T.U.* contiene dos variables esenciales en este tipo de equipo, K_R y a, que es necesario conocer para realizar el diseño.

Sin embargo, como aparecen juntas, se ahorra experimentación si se determina en forma directa el producto $(K_R \cdot a)$ también llamado coeficiente volumétrico de transferencia. Más simple todavía es determinar de manera directa el *H.T.U.* pues según la Ec. [51] y como ya se ha mencionado, las variaciones de R son seguidas proporcionalmente por $(K_R \cdot a)$ con lo cual el *H.T.U.* puede ser constante en un amplio rango de caudales.

Así como por las Ecs. [41] y [42] se dispone de una relación entre coeficientes globales e individuales, a partir de las mismas se puede encontrar la relación entre $H.T.U./_{OR,E}$ (global) y $H.T.U./_{R,E}$ (individual) válida para soluciones diluidas (Treybal, 1963).

$$H.T.U./_{OR} = H.T.U./_R + \frac{Rm}{E} H.T.U./_E \qquad [52]$$

y similarmente,

$$H.T.N./_{OE} = H.T.U./_E + \frac{E}{mR} H.T.U./_R \qquad [53]$$

donde

$$H.T.U./_R = \frac{R}{k_R(1 - x_{R_i})_{ML} S};$$

$$H.T.U./_E = \frac{E}{k_E(1 - x_{E_i})_{ML} S} \qquad [54]$$

Sin embargo, es de esperar que las resistencias a la transferencia en estos equipos sean dependientes de cuál fase es la conti-

nua y cuál la dispersa más que de la dirección de la transferencia (lo cual ha definido las fases R y E). Por ello, es conveniente expresar los *H.T.U.* en términos de fase continua o dispersa, recordando que, tanto el extracto como el refinado pueden ser la fase continua y también la fase más densa. Entonces, las ecuaciones para *H.T.U.* son:

$$H.T.U._{oC} = H.T.U._C + m\frac{L_C}{L_D}H.T.U._D \quad [55]$$

y

$$H.T.U._{oD} = H.T.U._D + \frac{L_D}{mL_C}H.T.U._C \quad [56]$$

donde L_C y L_D son los caudales de la fase continua y dispersa respectivamente.

Valores de *H.T.U.* global deben ser determinados a partir de los *H.T.U.* individuales y del parámetro mL_C/L_D. El problema reside en que, pese al gran número de datos experimentales existentes, no se han obtenido correlaciones generales satisfactorias para los *H.T.U.* individuales. Esto se debe al gran número de variables que influyen particularmente, desde el punto de vista fluidodinámico dentro de lo cual, la formación, crecimiento y tamaño final de las gotas, así como su recorrido, es de particular importancia.

Algunas correlaciones de *H.T.U.* o coeficientes de transferencia pueden ser encontrados en PERRY (1975) y TREYBAL (1963).

33.6. EQUIPOS INDUSTRIALES

A. Para Extracción por Contacto Discreto en Etapas

Una etapa es la que proporciona los medios para mezclar los líquidos insolubles y para separar y decantar la emulsión o dispersión resultante. Si la operación es discontinua, el mezclado junto con la decantación puede llevarse a cabo en el mismo tanque, pues una vez terminada la extracción, sólo es cuestión de dar suficiente tiempo para que la emulsión se separe. Para operación continua, se debe proveer distintos tanques para el mezclado y la decantación. Luego, estos equipos están integrados por mezcladores y decantadores los cuales se pueden clasificar del modo que sigue,

a. Mezcladores

- Tanques agitados
- Por flujo

b. Decantadores

- Por gravedad
- Centrífugos

Las características detalladas de construcción y funcionamiento pueden verse en PERRY (1975) y TREYBAL (1963). En lo que sigue veremos sólo los aspectos más sobresalientes de este tipo de equipos.

a. *Mezcladores*

- Tanques agitados

Consisten de un recipiente provisto con agitador mecánico. Los recipientes son normalmente cilindros verticales provistos con cortacorrientes que aseguran una buena circulación vertical para evitar la estratificación del líquido más pesado en el fondo

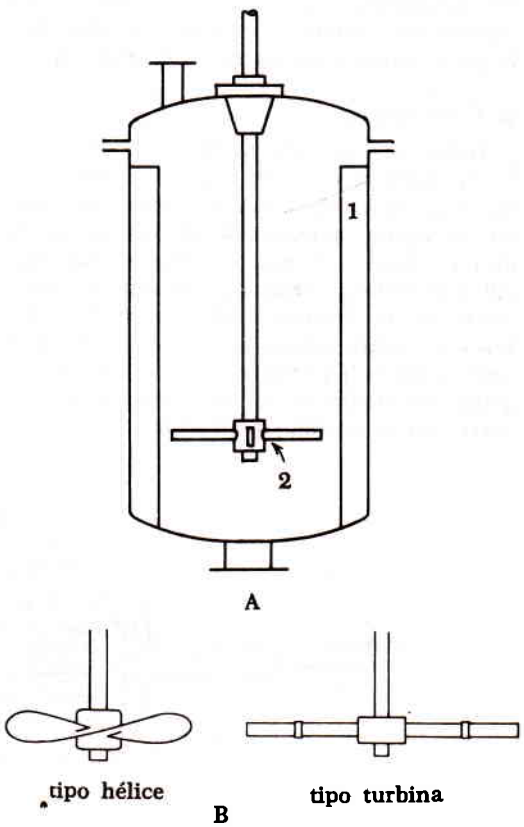


FIG. 33.17. Mezclador de tanque agitado (A) e impulsores (B).

(Fig. 33.17A). El diseño del impulsor del agitador puede ser, por ejemplo, tipo hélice, o tipo turbina, como se indica en Fig. 33.17B.

El diámetro del impulsor es habitualmente un tercio del diámetro del recipiente y es conveniente colocarlo debajo de la interfase que separa los líquidos cuando están en reposo.

- Mezcladores por flujo

En este caso, la potencia de agitación proviene del bombeo de los líquidos a través del aparato. Estos tienen volumen pequeño y, por lo tanto, resultan en un corto tiempo de contacto. Son útiles para tratar líquidos de baja viscosidad y tensión interfacial, es decir, cuya dispersión está facilitada.

Existen varios diseños para el dispositivo de dispersión: puede ser tipo Jet, en el cual uno de los líquidos se fuerza a través de una pequeña abertura a dispersarse en el otro, o de boquillas u orificio, que inducen gran turbulencia al mezclarse los líquidos. Si bien son económicos en lo referente a instalación, pueden ser costosos por operación, debido a la gran pérdida de carga que originan.

b. *Decantadores*

Deben proveer tiempo de residencia suficiente para permitir la ruptura primaria de las emulsiones. Esto implica tanto sedimentación como coalescencia de las gotas de mayor tamaño (1 mm o mayores). La velocidad de sedimentación es más rápida cuanto mayor es la diferencia de densidad de las fases y cuanto menor es la viscosidad de la fase continua. La coalescencia (unión) de las gotas sedimentadas es más rápida cuanto mayor es la tensión interfacial.

La sección transversal del decantador debe ser grande a fin de mantener la turbulencia al mínimo, para lo cual también es habitual incluir cortacorrientes horizontales (Fig. 33.18). Al mismo tiempo, éstos también reducen la distancia de sedimentación previo a la coelescencia. El cortacorriente vertical a la entrada impide la turbulencia que originaría la corriente de alimentación (dispersión).

Los decantadores actúan por gravedad, como en la Fig. 33.18, pero también pueden ser centrífugos, lo cual disminuye el tiempo de sedimentación, aunque no el de coalescencia.

Asimismo, existen dispositivos para acelerar la coalescencia, tales como lechos porosos, sólidos en fibras o membranas capilares que se adosan al decantador para acelerar esta etapa del proceso.

Cuando se trata de la operación en *multietapas* se dispone del número requerido de etapas, cada una compuesta por un mezclador-decantador con flujo en contracorriente para extracción continua, como se indica en la Fig. 33.19. Compárese el diagrama de flujo de esta figura con el esquema de la Fig. 33.11.

Los líquidos casi siempre son bombeados de una etapa a la otra, aunque ocasionalmente la circulación de algunas corrientes puede hacerse por gravedad, si existe suficiente espacio para lograr el desnivel adecuado.

B. Para Extracción por Contacto Diferencial

Los equipos de este tipo son los de uso más frecuente en la industria farmacéutica.

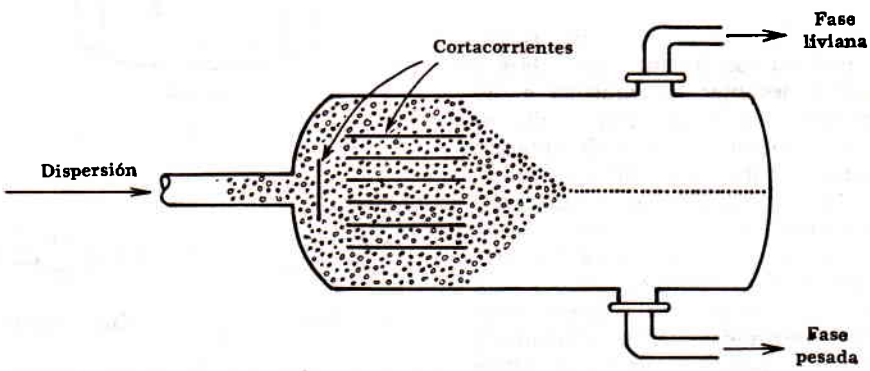


FIG. 33.18. Decantador con cortacorrientes.

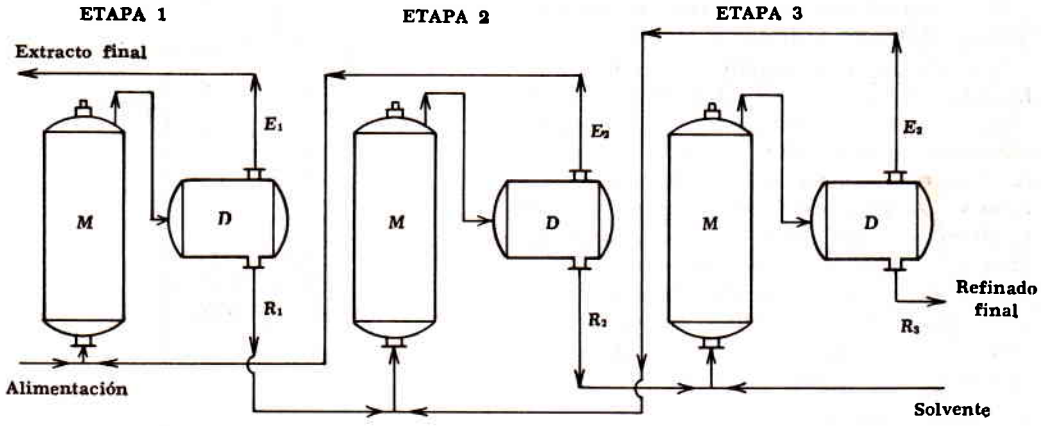


FIG. 33.19. Dispositivo práctico (Mezclador-Decantador) para cascada de extracción por contacto discreto.

La circulación en contracorriente de las fases se mantiene debido a la diferencia de densidad de los líquidos y la fuerza de gravedad, en torres verticales, o la fuerza centrífuga, en extractores centrífugos.

Una vez determinada la velocidad de una de las fases, la velocidad de la otra tiene un límite, por encima del cual no se puede operar y que corresponde a lo que se llama *inundación* de la torre, lo cual se evidencia porque una de las fases es rechazada en su punto de entrada.

Un problema inherente a las torres verticales es el mezclado axial, lo que disminuye el grado de separación con respecto al cálculo teórico, por lo cual la altura real debe ser mayor que la calculada. Estimaciones de este efecto pueden verse en PERRY (1975).

El diámetro de las torres está gobernado por el caudal de líquidos a procesar, mientras que la altura activa se puede estimar por los métodos indicados en la Sección 33.5.

Siguiendo un orden creciente de complejidad en la construcción interna, los equipos más usados son:

— Extractores operados por gravedad

- Sin agitación mecánica

  i. Torres de pulverización (spray)
  ii. Torres rellenas
  iii. Torres de platos perforados

- Con agitación mecánica

  i. Columnas pulsantes
  ii. De agitadores alternados
  iii. De discos rotantes

— Extractores centrífugos

i. Torres de pulverización

Es el más simple de los equipos de contacto diferencial. Consiste de una carcaza vertical con dispositivos de entrada y salida de líquidos (ver Fig. 33.20).

La fase a dispersar, que puede ser el líquido liviano o el pesado, se introduce a través de un distribuidor, que la dispersa en pequeñas gotas. Estas circulan en contracorriente (hacia abajo o hacia arriba, dependiendo de

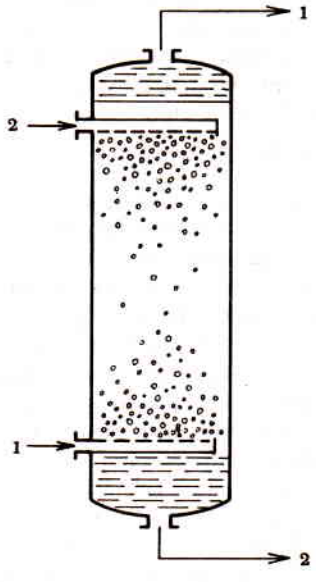


FIG. 33.20. Torre de pulverización (spray). 1, líquido liviano; 2, líquido pesado

cuál es la fase más densa) con la fase continua y coalescen al llegar al otro extremo.

Las ventajas de este equipo son: bajo costo, facilidad de limpieza y gran capacidad de circulación. Sus desventajas residen en la baja eficiencia de extracción, consecuencia de la falta de restricciones a la circulación de las fases y a la gran dispersión axial que presenta. Además, existe considerable evidencia que gran parte de la extracción tiene lugar en el periodo de formación y coalescencia de las gotas, mientras que es relativamente baja la extracción que ocurre durante el ascenso o descenso de las gotas.

ii. Torres rellenas

Es similar al equipo anterior, con la diferencia que la carcaza se llena en este caso con material de relleno, del tipo de los anillos Raschig, monturas de Berl, etc., con lo cual la capacidad se ve reducida, pero, por limitar el espacio de circulación, mejora la eficiencia de contacto, con lo cual la altura requerida es menor.

El relleno debe elegirse de tal forma que no sea mojado por la fase dispersa, para que las gotas mantengan su identidad a medida que circulan por el lecho, y se mantenga así el área interfacial máxima provocada por las gotas.

El inconveniente de estos equipos, desde el punto de vista de la industria farmacéutica, es que no son eficientes cuando las soluciones a tratar contienen sólidos en suspensión, como es frecuente en muchos productos de fermentación.

iii. Torres de platos perforados

Este tipo de torres ha demostrado ser particularmente útil, tanto desde el punto de vista de capacidad como de la eficiencia de extracción. Un esquema del diseño más común se muestra en la Fig. 33.21, donde el líquido liviano es la fase dispersa.

La disposición de los platos recuerda en buena medida al contacto gás-líquido en torres de platos y, en rigor, el principio de funcionamiento es el mismo. El objetivo es lograr una alta eficiencia de extracción por plato, lo cual se logra con circulación transversal de la fase continua (lo cual aumenta el tiempo de contacto) y una intermitente coalescencia y dispersión de gotas en cada plato.

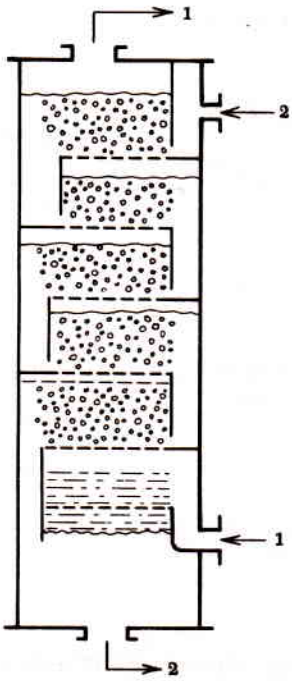


FIG. 33.21. Torre de platos perforados. 1, líquido liviano; 2, líquido pesado.

El diámetro de las perforaciones puede ser de 1/8" a 1/4" y la velocidad del líquido a través de los mismos debe ser de 15 a 35 cm/seg, en ausencia de datos más precisos.

- Con agitación mecánica

i. Columnas de flujo pulsante

El aparato, que se muestra en la Fig. 33.22, es en verdad un muy efectivo extractor.

Las perforaciones de los platos son muy pequeñas, de tal modo que, normalmente, ninguno de los líquidos puede atravesarlos. Al imponer un movimiento pulsante a uno de los fluidos, éstos son forzados alternativamente por las perforaciones dispersándose en gotitas hasta el plato siguiente. Los dos líquidos son, a intervalos, la fase dispersa.

La amplitud de las pulsaciones está en el rango de 0.5 a 2.2 cm y las frecuencias oscilan entre 15 a 75 por minuto. También se ha aplicado el sistema pulsante a columnas rellenas, mejorando la transferencia debido a mayor agitación y menor tamaño de las gotas.

ii. De agitadores alternados

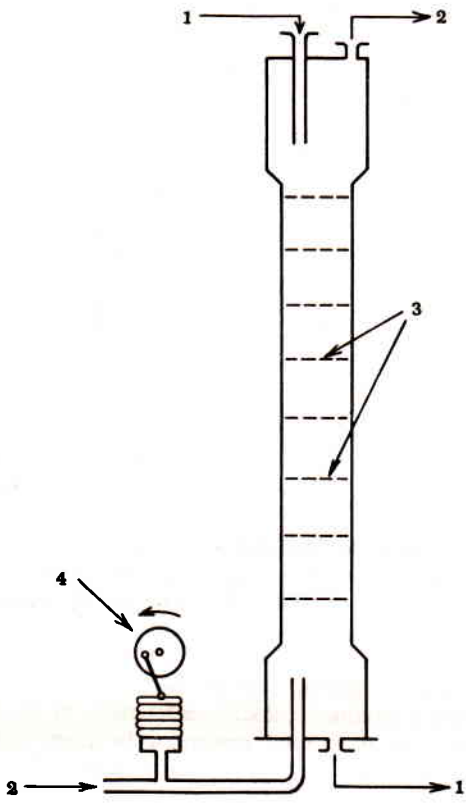


FIG. 33.22. Columna con flujo pulsante. 1, líquido pesado; 2, líquido liviano; 3, platos perforados; 4, émbolo pulsante.

La columna se muestra en la Fig. 33.23. El principio es simple: utiliza agitadores mecánicos colocados intermitentemente entre cortacorrientes horizontales que minimizan las corrientes verticales.

Este equipo es útil para mejorar la dispersión en casos en que ésta es difícil, por pequeña diferencia de densidades, y también para aumentar la turbulencia de las fases, lo cual incrementa la velocidad de transferencia de materia.

iii. De discos rotantes

Es una variante del equipo anterior, en el cual la agitación se lleva a cabo por medio de discos planos de diámetro menor que la abertura de los cortacorrientes horizontales.

C. Extractores Centrífugos

En estos equipos, la fuerza de gravedad, necesaria para la circulación en contracorriente, se aumenta miles de veces por movimiento centrífugo. Como consecuencia, son especialmente útiles para líquidos de pequeña diferencia de densidad y con tendencia a formar emulsiones estables.

Extractor Podbielniak:

Este equipo es el más difundido en la extracción de productos farmacéuticos, particularmente de distintas variedades de antibióticos, y puede decirse que se ha desarrollado junto con la industria farmacéutica. Sin embargo, por sus características de alta eficiencia y versatilidad, se está usando en forma creciente en la industria química, petrolífera e hidrometalúrgica.

Desde el punto de vista de su funcionamiento, el extractor puede visualizarse como una columna de platos perforados, ya descrita, en la cual la fuerza de gravedad es sustituida por la fuerza centrífuga. En este

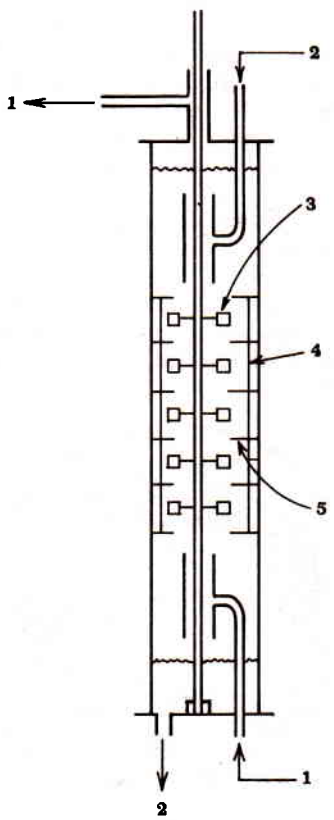


FIG. 33.23. Columna con agitación por secciones. 1, líquido liviano; 2, líquido pesado; 3, impulsor de turbina; 4, cortacorriente vertical; 5, cortacorriente horizontal.

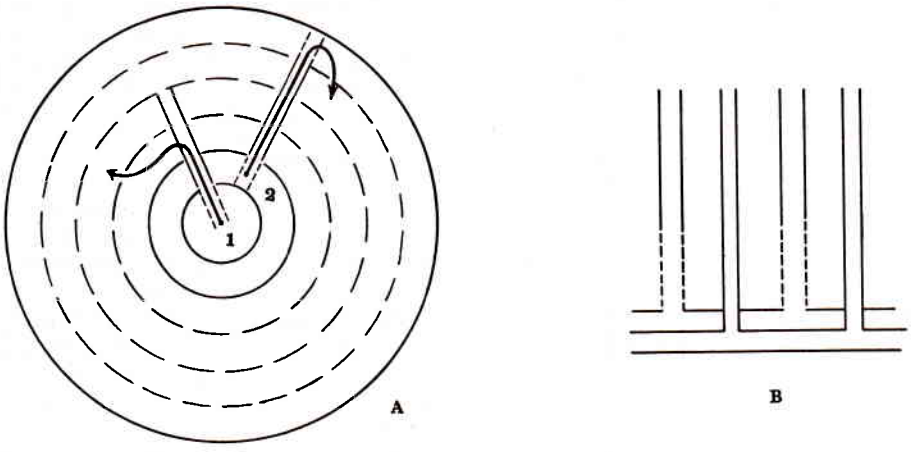


FIG. 33.24. Corte transversal (A) y tubos de alimentación y descarga (B) en extractor Podbielniak.

caso, los platos son cilindros concéntricos perforados colocados alrededor de un eje por el cual se alimentan y retiran los líquidos (ver Fig. 33.24 A y B). El líquido más denso se introduce cercano al eje de rotación, y el más liviano, cercano a la periferia. Debido a la fuerza centrífuga, el líquido pesado va desplazando al liviano y se acumula en la periferia, de donde se retira. El líquido liviano a su vez se acumula cercano al eje de rotación.

Alcanzado el estado estacionario, se pueden distinguir 3 zonas dentro del extractor, en el sentido radial: Dos zonas de clarificación y coalescencia, una para cada fase y una zona intermedia, donde tiene lugar la transferencia de materia entre las fases (ver Fig. 33.25).

En la zona intermedia, B, se produce dispersión a través de los cilindros perforados y coalescencia de las fases en el espacio entre cilindros, sucesivamente. Como ya se discutió al tratar las torres de pulverización y los de platos perforados, este funcionamiento produce máxima eficiencia de transferencia, a lo cual coadyuva la gran agitación provista por la rotación. Los cilindros en las regiones A y C cumplen la función de proveer la coalescencia y clarificación de los líquidos liviano y pesado respectivamente. El mejor rendimiento del equipo se logra manteniendo continua la fase de menor caudal, lo cual se logra con un sistema de control adecuado de presión en ambas fases, provisto

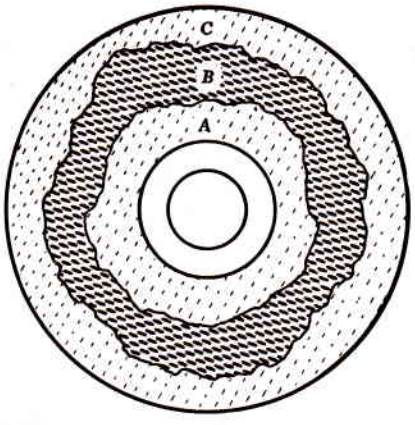


FIG. 33.25. Zonas emulsificadas en un extractor Podbielniak.

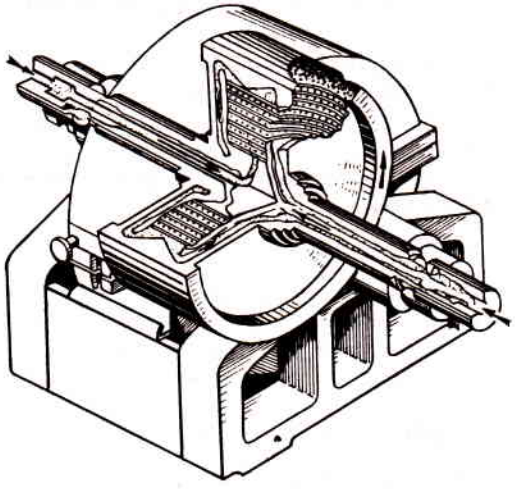


FIG. 33.26. Esquema global del extractor Podbielniak.

en el equipo. Un esquema del equipo en su totalidad se muestra en la Fig. 33.26.

Las características que lo hacen particularmente útil en el procesamiento de productos farmacéuticos son:

- Muy bajo tiempo de residencia de las fases: debido al pequeño volumen libre y a la alta velocidad de flujo que soporta, el tiempo de contacto dentro del equipo es muy corto, lo cual es beneficioso en el caso de productos degradables en las condiciones de extracción, tales como la penicilina.
- Soporta por largo tiempo la acumulación de sólidos en suspensión: Ciertos productos de fermentación contienen cantidades variables de sustancias proteicas sólidas, que en otros equipos disminuyen rápidamente la eficiencia de extracción. En este equipo, una gran parte de los sólidos se elimina en forma continua en la corriente de salida, gracias a la gran turbulencia existente dentro del equipo, que permite mantenerlos en suspensión.
- Permite utilizar baja relación solvente/alimentación: Esto minimiza el stock total de solvente que se debe mantener, con la consiguiente economía de operación.
- La hermeticidad del equipo evita la posible degradación por oxidación. La capacidad de proceso de estos extractores, sobre la base de alimentación más solvente, varía de 20 a 100 ml/min para equipos de laboratorio a 1 000 l/min para equipos de producción. El Cuadro 33.I presenta algunas de las características de estas máquinas.

CUADRO 33.I. CARACTERISTICAS DE DIFERENTES MODELOS DEL EXTRACTOR PODBIELNIAK

Modelo	Longitud total (plg)	Peso (lb)	Potencia (hp)	Capacidad de flujo (gal/min) Neutralización, tratamiento de ácidos, extracción de caldos de fermentación
A — 1	30.0	150	3.0	0.5
B — 10	67.5	2 700	7.5	30.0
D — 18	85.0	8 600	15.0	75.0
D — 36	85.0	10 250	25.0	150.0
E — 48	107.0	21 500	40.0	300.0

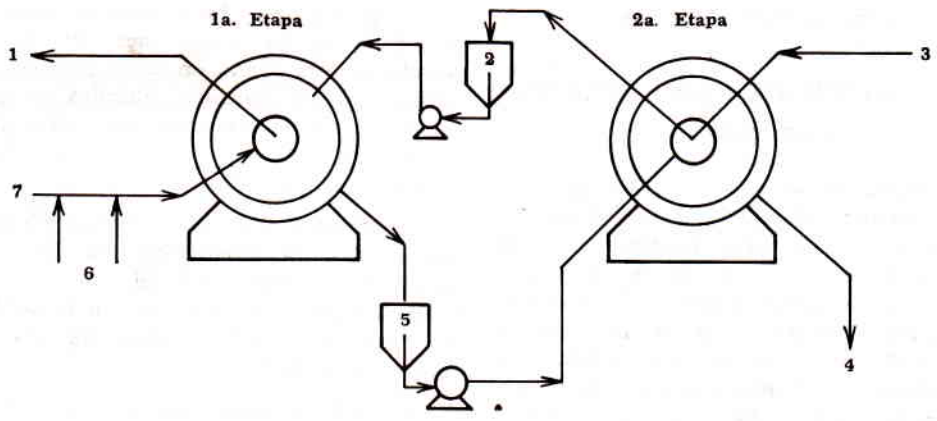


FIG. 33.27. Extractores centrífugos en serie. 1, extracto enriquecido; 2, extracto intermedio; 3, solvente fresco; 4, caldo agotado; 5, caldo intermedio; 6, agentes ácidos; 7, caldo de alimentación.

Una configuración cada vez más usada de este extractor, para la obtención de penicilina, es la operación de 2 extractores en serie. La razón para hacerlo así es que en el proceso más común, alrededor del 5% de la penicilina recuperable se pierde en el sustrato agotado, debido a la presencia de sólidos y a la de emulsiones estables, factores ambos que bajan la eficiencia de extracción. Con la operación en serie, la pérdida de eficiencia por presencia de sólidos queda confinada al primer extractor, mientras que el segundo mantiene su alta eficiencia durante todo el proceso. Con este dispositivo, se pueden alcanzar recuperaciones de 98 a 99%, con un gasto mínimo de solvente.

La Fig. 33.27 muestra el esquema de operación correspondiente.

Extractor Luwesta

Este equipo posee tres etapas de extracción continua en serie, construidas dentro de la misma carcaza. La disposición del equipo es vertical, con un eje de rotación por donde se introducen y retiran los líquidos. El mezclado y dispersión de las fases se produce al ser forzadas a pasar por pequeños orificios en el eje hacia las zonas de decantación. Opera a 3 800 rpm y puede procesar aproximadamente 5 000 l/h, de alimentación total con un consumo de 12 kilovatios.

El equipo posee zonas de acumulación de sólidos de donde pueden eliminarse periódicamente.

Por sus características también se usan mucho en la extracción de productos farmacéuticos, particularmente en Europa.

33.7. EQUIPO DE LABORATORIO

Perforadores

Esencialmente siguen el mismo principio que el Soxhlet (véase Pág. 261), sólo que se utilizan para extracción líquido-líquido. El solvente es destilado en un balón lateral para luego condensar y gotear sobre el sustrato líquido. Dependiendo de la densidad relativa de las fases solvente-sustrato, los dispositivos de contacto son algo distintos y reciben el nombre de Extractor Kutscher-Stendel para solvente liviano y de Extractor Wehrli para solvente pesado (Fig. 33.28).

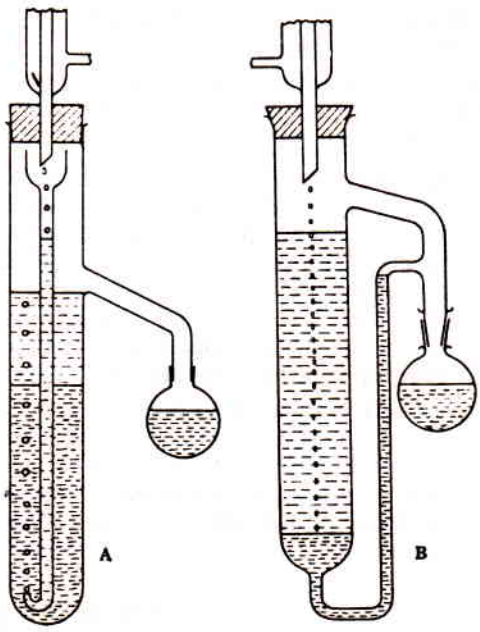


FIG. 33.28. A. Perforador para solventes más livianos que el agua. B. Perforador para solventes más pesados que el agua.

SEGUNDA PARTE: EXTRACCION SOLIDO-LIQUIDO

33.8. GENERALIDADES

Se denomina extracción sólido-líquido a la separación preferencial de uno o más componentes de una mezcla sólida por disolución en un solvente líquido. En el subtítulo 33.1.A ya ubicamos la extracción como perteneciente a las operaciones difusionales. Asimismo, esta operación es una de las más antiguas de la industria química, y quizá por esa razón es conocida con varias denominaciones según la característica y forma de operación, que conviene recordar

Lixiviación o Percolación se refiere originalmente a la circulación del líquido a través de un lecho fijo del sólido lo cual en la actualidad y de acuerdo a lo definido en el subtítulo 33.1.F., constituye una operación semicontinua.

Decocción se aplica específicamente cuando el solvente se utiliza en su punto de ebullición.

Elución o Lavado se denomina al caso en que el componente a extraer se encuentra en particular en la superficie del sólido y es simplemente arrastrado por el solvente.

La industria metalúrgica es quizá la que utiliza la operación de extracción con más frecuencia. En la industria farmacéutica se emplea para la obtención de determinados agentes en mezcla o de extractos de materiales de origen natural.

A. Preparación del Sólido

Un rendimiento satisfactorio de esta operación depende, en gran medida, del tratamiento previo dado al sólido. En general, puede afirmarse que una reducción del tamaño de las partículas redunda en una mayor velocidad de extracción, pues el soluto distribuido dentro del sólido debe recorrer una distancia menor para migrar hacia la solución extractiva. Como se trata de un problema de difusión no estacionaria, la cantidad extraída a un tiempo fijo depende de la inversa del cuadrado de aquella distancia, lo cual indica que la influencia de la reducción del tamaño es mayor que la simple proporcionalidad.

Existe otra razón tan importante como la mencionada, para proceder a una reducción de tamaño: en muchos casos, las partículas están integradas con cantidades variadas de material insoluble, por lo cual el solvente no puede acceder fácilmente al sitio donde se encuentra el soluto a extraer. La ruptura de las partículas, producirá entonces una aceleración de la extracción, pues el material soluble se hace más accesible al solvente.

En el caso de productos vegetales y animales, por su naturaleza celular, se presentan problemas de transporte osmótico, pues los solutos deben atravesar la pared celular, lo cual puede ser un proceso lento. Para productos farmacéuticos derivados de raíces, hojas, etc., el vegetal por lo general se seca previamente lo cual aumenta la eficiencia de extracción, debido a la ruptura de la pared celular, en forma similar al efecto ya mencionado en la reducción de tamaño de partículas sólidas.

B. Métodos Operativos

Las operaciones de extracción sólido-líquido pueden llevarse a cabo tanto en sistemas de contacto discreto en etapas como de contacto diferencial y, en ambos casos, el sistema puede ser estacionario (continuo para ambas fases) o transitorio (discontinuo y semicontinuo). Las técnicas de operación más usadas son dos: dispersión del líquido sobre el sólido (como lluvia, por ejemplo) e inmersión total del sólido en el líquido. En cualquier caso, la elección del equipo dependerá principalmente de las características físicas del sólido y de las dificultades y costo de manipuleo del mismo.

33.9. EQUILIBRIO

Al igual que en el caso de líquido-líquido, es necesario conocer cuál es la máxima extracción que se puede obtener en un dado sistema, lo cual depende de las condiciones ideales de equilibrio. En principio, el problema de alcanzar una alta eficiencia reside sólo en el tiempo de contacto de las fases. En líquido-líquido ya se vio que, en los equipos mezcladores decantadores la eficiencia es alta con un tiempo de contacto razonable. En sólido-líquido, sin embargo, el factor que determina sustancialmente la eficiencia de la etapa es la separación mecánica de las fases, lo cual es en particular difícil de llevar a cabo con nitidez.

Con el fin de realizar los cálculos de composición de las corrientes o número de etapas, es conveniente disponer de un método gráfico, al igual que en la extracción líquido-líquido. Para ello se deben representar gráficamente los valores de equilibrio. Por las razones mencionadas más arriba, lo más simple es representar datos de lo que se llama "equilibrio práctico", es decir, datos de equilibrio que incluyan la eficiencia de etapa en forma directa y, por lo tanto, no representan valores de equilibrio ideales.

En los casos más simples, el sistema consistirá de tres componentes: soporte sólido insoluble (A), soluto a extraer (C) y solvente puro (B). Como en la extracción líquido-líquido, la representación gráfica se puede realizar en coordenadas triangulares. Sin embargo, por razones de claridad, es preferible utilizar un sistema de coordenadas rectangulares del siguiente tipo:

En ordenadas, se representa la fracción másica de A y en abscisas, la fracción másica de C, ambas sobre base libre de sólido insoluble, es decir,

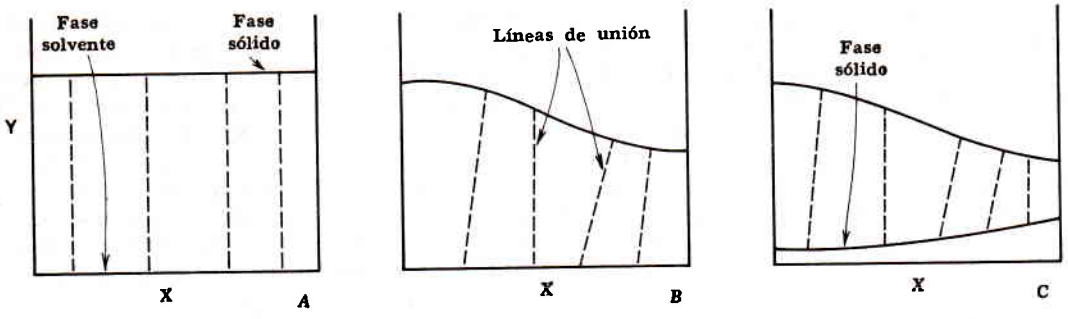


FIG. 33.29. Diagrama de equilibrio práctico para extracción sólido-líquido.

$$Y = \frac{m_A}{m_B + m_C}$$

y

$$X = \frac{m_C}{m_B + m_C}$$

La curva de equilibrio se obtiene cuando se representa Y *vs.* X para cada una de las fases.

La Fig. 33.29 muestra algunos diagramas de equilibrios típicos.

En la Fig. 33.29A, se representa el caso más simple posible, que corresponde a idealidad en varios aspectos:

1. Las líneas de unión son verticales, indicando que la composición en C de las fases en equilibrio es la misma. Esto puede ocurrir si se cumplen las siguientes condiciones: i) El soluto tiene un coeficiente de distribución igual a 1 entre ambas fases. ii) Se ha permitido suficiente tiempo de contacto con el solvente como para disolver todo el soluto posible.
2. La curva de la fase solvente coincide con el eje de abscisas, indicando que i) El sólido A *no* es soluble en el solvente y ii) Se ha decantado correctamente la fase solvente.
3. La curva de la fase sólida es paralela al eje de abscisas, lo cual se cumple cuando la fase sólida se escurre en igual medida en todo el rango de concentraciones de C. Es posible operar algunos equipos (espesadores) de manera tal que se cumplan estas condiciones y en ese caso, se dice que la operación es a "retención constante". La Fig. 33.29B, representa un caso en el que las propiedades 1 y 3 del diagrama anterior no se cumplen, por alguna o todas de las razones señaladas.

La Fig. 33.29C, corresponde a un sistema donde no se cumple ninguna de las condiciones del primer esquema, y vemos que aparece la curva correspondiente a la fase sólida, fuera del eje de abscisas. Los sistemas de las Figs. 33.29B y 33.29C, corresponden a casos reales, y los valores de equilibrio correspondiente son los de *equilibrio práctico* que, debe recordarse, no son una propiedad termodinámica del sistema, sino que dependen de las condiciones en que se realizó la determinación.

33.10. OPERACION POR CONTACTO DISCRETO

A. Extracción en una Etapa

Consideremos la etapa real de la Fig. 33.30 donde los caudales de las corrientes se expresan sobre base libre de sólido, es decir, masa $(B + C)$, y la nomenclatura, junto con la composición correspondiente, se indica a continuación:

F = Caudal (o masa) de alimentación contiene $(A + C)$
S = Caudal (o masa) de solvente contiene $(B$ o $B +$ poco $C)$
M = Caudal mezcla contiene $(A + B + C)$
E = Caudal de solución extracto contiene $(B + C)$

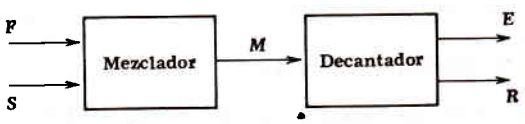


FIG. 33.30. Dispositivo práctico de una etapa para extracción sólido-líquido.

R = Caudal de sólido agotado contiene (A + poco C + poco B).

Balances de Materia

Global:

$$F + S = M = E + R \qquad [57]$$

De soluto:

$$F \cdot X_F + SX_S = M \cdot X_M = E \cdot X_E + RX_R \qquad [58]$$

De sólido:

$$F \cdot Y_F = RY_R = MY_M \qquad [59]$$

De solvente:

$$S(1 - X_S) = E(1 - X_E) + R(1 - X_E - Y_E) \qquad [60]$$

Sólo tres de las cuatro ecuaciones son independientes. La Ec. [59] supone que no hay sólido A en la corriente de solvente y que el extracto se ha decantado perfectamente y, por lo tanto, también esté libre del sólido A.

Las coordenadas del punto mezcla, M, son, de las Ecs. [57], [58] y [59]:

$$X_M = \frac{FX_F + SX_S}{M} = \frac{FX_F + SX_S}{F + S} \qquad [61]$$

y

$$Y_M = \frac{FY_F}{M} = \frac{FY_F}{F + S} \qquad [62]$$

Las relaciones indicadas y las composiciones de las corrientes se muestran en la Fig. 33.31 para un sistema tipo B, indicado en la Fig. 33.29.

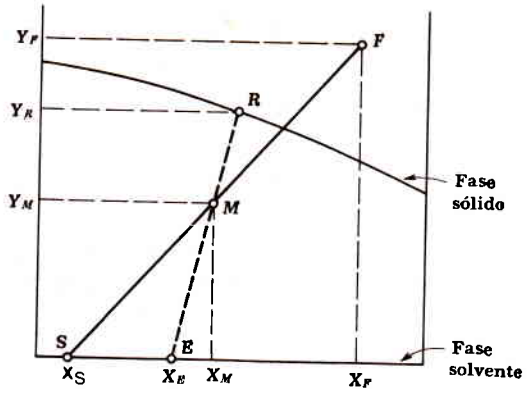


FIG. 33.31. Cálculo de la composición de productos para extracción en una etapa.

El punto mezcla M, se encuentra sobre la línea que une S y F, de acuerdo a la característica de estos diagramas, ya señalada para extracción líquido-líquido.

La relación de solvente a alimentación es, de acuerdo a la regla de la palanca,

$$\frac{F}{S} = \frac{X_M - X_S}{X_F - X_M} = \frac{Y_M}{Y_F - Y_M} = \frac{\overline{MS}}{\overline{FM}} \qquad [63]$$

tal como se puede deducir de las Ecs. [61] y [62] y la composición de los productos se encuentra sobre los extremos de la línea de unión que pasa por M.

B. Extracción en Multietapas

a. *Flujo Cruzado*

Para esta configuración, el sólido agotado de la primera etapa se extrae nuevamente con solvente fresco, con lo cual se logra una eliminación adicional del soluto, y se prosigue de esa forma con tantas etapas como sean necesarias. Las Ecs. [57] a [62] son válidas para cada etapa, con el agregado de los subíndices que correspondan a las mismas. El cálculo gráfico es similar al de una etapa, y se indica en la Fig. 33.32, en correspondencia con el esquema de la Fig. 33.33.

b. *Flujo en Contracorriente*

Esta configuración de flujo es la más efectiva, hecho que ya se señaló para extracción líquido-líquido y que, por otra parte, tiene una validez general en tecnología. El esquema correspondiente se muestra en la Fig. 33.34.

— *Balances de materia*

Global para toda la cascada:

$$F + S = E_1 + R_n = M$$

De soluto (C):

$$FX_F = R_nX_{Rn} + E_1X_{E1} = MX_M$$

Al igual que en líquido-líquido, el punto M se encuentra en la intersección de las líneas que unen F con S y E_1 con R_n, como se indica en la Fig. 33.35. De la misma manera, es conveniente definir el punto K de la figura, o "punto diferencia", que representa la diferencia de caudal de las corrientes que se cruzan entre platos y que gráficamente se halla sobre la intersección de las líneas $\overline{FE_1}$ y $\overline{R_nS}$.

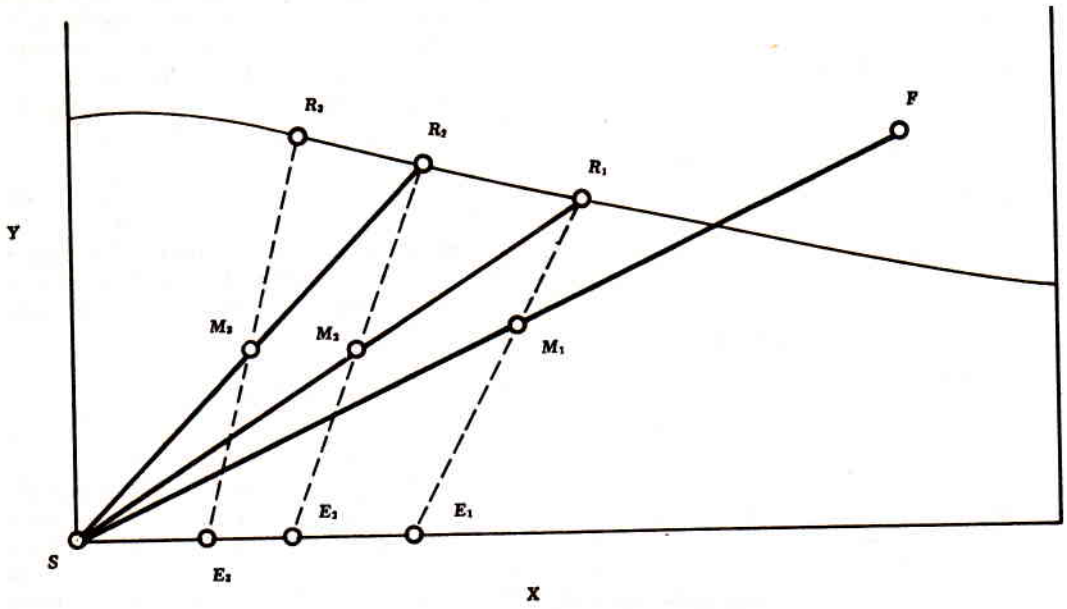


FIG. 33.32. Cálculo del número de etapas reales en flujo cruzado.

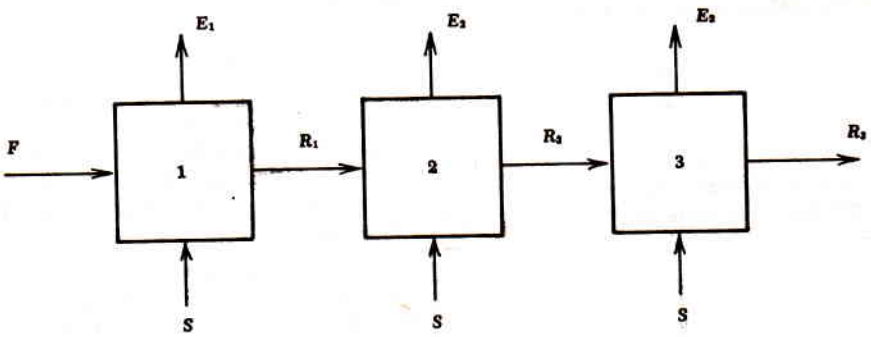


FIG. 33.33. Cascada de extracción sólido-líquido en flujo cruzado.

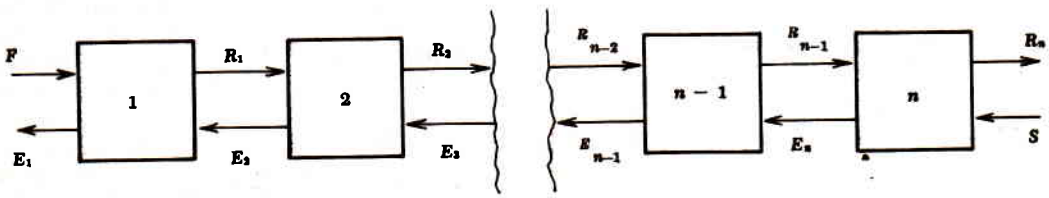


FIG. 33.34. Cascada de extracción sólido-líquido en flujo contracorriente.

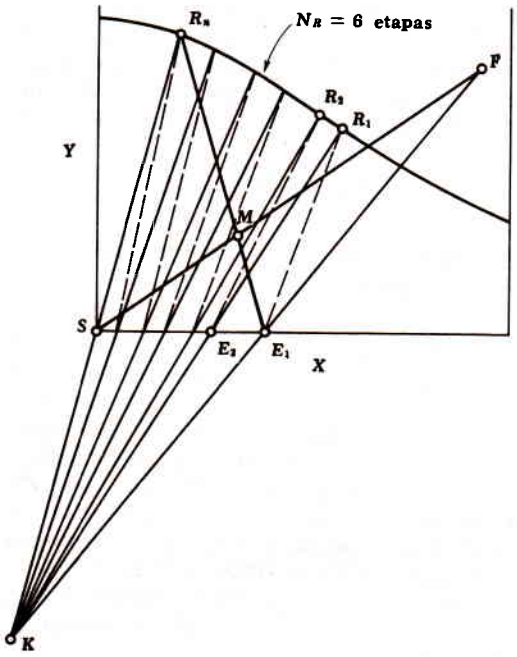


FIG. 33.35. Cálculo del número de etapas reales en flujo contracorriente.

El cómputo del número de etapas se realiza en la forma habitual. A partir de la línea de unión que pasa por E_1 se busca R_1 sobre la curva correspondiente al sólido, luego se une R_1 con K y se ubica E_2 sobre la línea correspondiente a la solución (eje de abscisas en este caso), y así sucesivamente hasta alcanzar R_n (ver Fig. 33.35.) Debe recordarse que las etapas así calculadas son reales en este caso, pues el diagrama se obtuvo en condiciones de equilibrio práctico.

— *Sistema Shank*

Se denomina así a la disposición y procedimiento para operar en equipo de etapas múltiples en contracorriente en el caso de extracción sólido-líquido. Esta particularización se debe a la presencia de la fase sólida, para la cual debe proveerse la circulación continua de la misma por algún sistema adecuado, sin recurrir necesariamente al movimiento físico del sólido de etapa en etapa. En esencia, el sistema es el siguiente (ver Fig. 33.36):

i. Supóngase que el sistema a considerar ya se encuentra funcionando por algún tiempo. El tanque 6 está vacío y los tanques 1 a 5 contienen sólido y solución (Fig. 33.36A). El tanque 5 posee la solución más concentrada pues recién se ha llenado con sólido fresco. El tanque 1 posee la solución más diluida, pues contiene el sólido extraído por mayor tiempo que los otros tanques y porque recién se le ha agregado solvente fresco. Puede observarse que esta situación corresponde a la etapa n de la Fig. 33.34.

ii. Se drena la solución del tanque 5 (producto concentrado), se transfiere el líquido del tanque 4 al 5, del 3 al 4, del 2 al 3 y del 1 al 2, y se agrega sólido fresco al tanque 6. El tanque 1 ahora sólo contiene sólido agotado.

iii. Se elimina el sólido del tanque 1 (ver Fig. 33.36B). Se transfiere el líquido del tan-

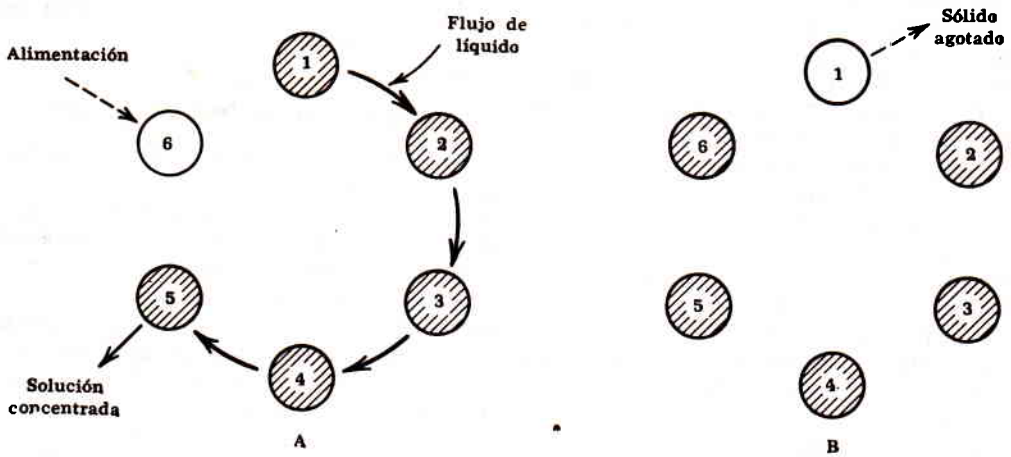


FIG. 33.36. Sistema Shank para contacto discreto en etapas múltiples.

que 5 al 6, del 4 al 5, del 3 al 4 y del 2 al 3, agregándose solvente fresco al tanque 2. En este momento la situación es la misma que la considerada en la Fig. 33.36A, sólo que el número de los tanques se ha desplazado en una unidad.

iv. Se continúa la operación como en *i.*

Se puede utilizar cualquier número de tanques, es más común, entre 6 a 16 y pueden disponerse en fila, no es necesario que sea en círculo. Los tanques se pueden colocar en niveles progresivamente menores, para drenar el líquido por gravedad, con un mínimo de bombeo.

33.11. OPERACION POR CONTACTO DIFERENCIAL

Este tipo de contacto es el que se usa con más frecuencia para la extracción sólido-líquido en la industria farmacéutica. Como ya se señaló para extracción líquido-líquido, el fundamento del diseño en el contacto diferencial reside en la velocidad de transferencia de materia entre las fases. Lamentablemente, la naturaleza física del sistema hace muy difícil que se puedan obtener correlaciones de coeficientes con alguna generalidad. Esto se debe a que existen numerosos factores que pueden influir sobre la velocidad de transferencia, dependiendo de la estructura del sólido y de la forma en que éste contiene al soluto. Así, por ejemplo, puede pasarse de una situación simple como es el "lavado" del soluto adherido superficialmente al sólido insoluble, a la disolución del soluto contenido dentro de los poros, o a la extracción de sustancias intracelulares en semillas, donde la transferencia de materia se produce por ósmosis o diálisis, lo cual complica aún más el fenómeno.

Sí puede mencionarse que en estos casos es muy probable que la mayor resistencia a la extracción se encuentre en la fase sólida (ver etapas controlantes, 33.5d). Por ese motivo no es de esperar que un aumento en la velocidad del líquido —que resultaría en un aumento en el coeficiente de transferencia individual— mejore la velocidad de extracción. Sí, en cambio, puede lograrse un aumento sustancial por la reducción del tamaño de la partícula.

Por todo lo mencionado, no es posible proponer un método de diseño equivalente al ya visto para líquido-líquido. En general, debe recurrirse a la experimentación previa en pequeña escala y, aún así, aplicarse factores de seguridad considerables al determinar las características del equipo industrial.

33.12. EQUIPOS

A. Para Extracción por Contacto Discreto

a. *Tanques de Percolación*

Se utilizan para tratar sólidos de tamaño intermedio. Consisten generalmente en tanques de madera, provistos de un fondo falso, compuesto por tiras de madera paralelas, para soportar el sólido. La operación es como sigue: llenar el tanque con el sólido, agregar una cantidad suficiente de solvente como para cubrir el sólido y dejar un cierto tiempo. Luego el líquido se drena por el fondo falso del tanque. Toda esta secuencia constituye una *etapa*, que puede repetirse, agregando otra cantidad de solvente.

De manera alternativa, se puede admitir líquido y retirar solución en forma continua, lo cual es equivalente a varias etapas.

b. *Percolación en Recipientes Cerrados*

Cuando la circulación por gravedad no es suficiente para vencer la caída de presión a través del lecho, deben usarse recipientes cerrados para trabajar a presión e incluso a mayor temperatura. A veces a estos percoladores se les denomina difusores.

Estos pueden ordenarse en sucesivas etapas de acuerdo al sistema Shank para producir un contacto múltiple en contracorriente.

c. *Percolación en Recipientes Agitados*

Un problema frecuente en los percoladores es la "canalización" o circulación preferencial del líquido por determinados espacios del lecho, lo cual produce una extracción lenta o incompleta del resto de las zonas y por ende de todo el lecho. Para estos casos, existen diversos tipos de recipientes agitados, verticales u horizontales, provistos de varias paletas colocadas a lo largo del eje mayor, que permiten buena agitación de sólidos con tamaño de partícula intermedio.

Para sólidos finamente divididos debe utilizarse otro tipo de agitación, a base de

burbujeo por aire, y el recipiente más simple que usa este mecanismo es el tanque PACHUCA (Treybal, 1968).

d. *Percolación en Farmacia*

Las modalidades de percolación o lixiviación señaladas tienen su aplicación en farmacia. Este procedimiento —el de percolación— juntamente con el de maceración, constituyen métodos de extracción especificados por las farmacopeas para la elaboración de diversas preparaciones extractivas como las tinturas y extractos, ya sean éstos fluidos, plásticos o secos (véase Cap. 63). No obstante, aunque se especifique para determinados preparados la maceración, admiten siempre las farmacopeas como método de alternativa a la lixiviación, pero no a la inversa, es decir maceración en lugar de lixiviación.

El lector podrá hallar en las farmacopeas los detalles del procedimiento y las exigencias para la extracción de cada tipo de droga, y en varias de ellas las especificaciones que debe satisfacer el producto terminado.

Sin embargo, seguidamente ofrecemos lo fundamental de la operación conforme a lo indicado en las farmacopeas y a lo que la buena práctica de la misma aconseja.

Como se ha visto, esencialmente la percolación consiste en tratar la droga pulverizada por un solvente que pasa a su través en forma continua y descendente, por gravitación.

Para las preparaciones en escala de laboratorio (farmacia asistencial, por ejemplo), se emplean aparatos de vidrio como los que se indican en las Figs. 33.37 y 33.38 cuya capacidad suele variar entre 500 y 2 000 ml.

Fig. 33.37. Lixiviador de forma casi cilíndrica.

Fig. 33.38. Lixiviador de forma troncocónica invertida.

Para mediana producción se utilizan aparatos hasta de 200 l de acero inoxidable. Los hay de tamaños mayores, para elaboración en gran escala, en cuyo caso se proveen de dispositivos especiales para su carga y descarga, dispositivos que en ciertos casos se hallan en pisos o entrepisos diferentes de la planta industrial. Como se observa en la Fig. 33.37 la forma no es igual para todos los casos; en general son de dos formas; una, casi cilíndrica, para materiales un tanto rígidos que no modifican mayormente su volumen al impregnarse del solvente —como el polvo de nuez vómica, por ejemplo— y otra troncocónica invertida, que se prefiere para los casos en que se produce expansión por efecto del solvente —caso de la genciana, polígala, corteza de naranja amarga, etc.

Suelen llenarse del material hasta las dos terceras partes. En su parte inferior están provistos de un tubo con robinete para el drenaje del líquido extractivo.

El montaje es sencillo en los aparatos de laboratorio. Se coloca una fina capa de algodón en el fondo que no debe mojarse con agua salvo que deba trabajarse con alcohol de baja graduación. Se suele impregnar moderadamente con el solvente a emplear. Con ello se evita que al extraer materiales resinosos se precipite la resina y dificulte el drenaje. Por el mismo motivo el aparato debe hallarse internamente seco.

Las drogas a extraer deben desintegrarse hasta una tenuidad de polvo, que varía para cada caso. Esta tenuidad depende de las características de las drogas, de su estructura, de la mayor o menor facilidad con que

el solvente alcance el principio que se desea extraer. Las farmacopeas indican la tenuidad óptima para cada droga y para cada solvente.

Los solventes generalmente usados en los extractos farmacéuticos son el agua, soluciones hidroalcohólicas y también el éter. Su selección está condicionada a la polaridad de los principios y a la estructura del material.

En ciertos casos es necesario desengrasar la droga previamente a la extracción. Para ello suele tratarse con éter de petróleo hasta que unas gotas sobre papel de filtro, luego de la evaporación del solvente no deje mancha o residuo visible.

Para lixiviar casi siempre se requiere una humectación previa del polvo que facilita su homogénea colocación en el aparato y ayuda a su distribución adecuada y a evitar la formación de canales. Esto se hace en un recipiente de tamaño apropiado. El polvo se tratará con el solvente hasta un punto tal que no pierda su condición pulverulenta, pero, que no obstante, al comprimirlo con la mano, no pierda la forma adquirida. Luego de un lapso variable (horas) se procede a su tamización por un tamiz de malla más gruesa que la correspondiente al polvo original. Si el solvente es volátil —éter por ejemplo— no se realiza este paso. Tampoco se tamizará si el polvo es grueso.

Se traslada entonces el material así tratado al lixiviador distribuyéndolo en forma homogénea. Se coloca después un papel de filtro arriba que se sujeta con arena lavada, perlas de vidrio, etc. Se abre el robinete y se incorpora el solvente lentamente escurriéndolo, en los aparatos chicos, por una varilla de vidrio para que se distribuya mejor. Se llena así hasta que su nivel se encuentre a unos centímetros por encima del polvo. Cuando pasaron algunos mililitros por el robinete, se cierra éste volviendo el líquido escurrido al lixiviador. Se tapa para evitar evaporación y se deja en maceración durante un tiempo variable para cada caso. Se abre la llave y se recoge el extracto en recipiente tarado o graduado, según si debe recogerse un peso o un volumen determinado, respectivamente.

La lixiviación puede ser lenta, moderada o rápida. Se considera lenta, tratándose de lixiviadores pequeños, el escurrimiento de 1 ml/min, moderada, 1 a 3 ml/min y rápida 3 a 5 ml/min.

Es posible introducir modificaciones en el *modus operandi* toda vez que el producto final reúna las condiciones exigidas.

Con frecuencia y sobre todo tratándose de extractos, se aconseja continuar la extracción hasta *agotar el material*. Sin embargo, esta expresión debe ser tomada con reservas, pues muchas veces el agotamiento del material tiene un costo operativo grande por el consumo de solvente y el costo de su recuperación ulterior. Debe considerarse que las primeras porciones de lixiviado son sumamente ricas en principios activos y que cuando su peso representa tres veces el de la droga originaria, ya se ha extraído más del 90% de aquéllos. Para determinar el momento en que se halla próximo el final de la operación o se la ha terminado, suele acudirse al examen organoléptico de las porciones finales, (color, gusto) o a métodos analíticos.

e. *Extractor por Contacto Múltiple de Uso Común en Laboratorio (Soxhlet)*

Es un aparato semicontinuo, pues una de las fases (el sustrato) se agrega sólo al principio, mientras que el solvente cumple un ciclo de extracción-purificación continuo. La purificación se realiza en forma paralela, por destilación, de tal manera que el sustrato siempre se contacta con solvente puro. Pese a lo señalado, en numerosos textos el aparato es descrito como de funcionamiento continuo. Se utiliza cuando es necesario alcanzar un grado de agotamiento muy alto en el sustrato y que por consiguiente requiere numerosos contactos con el solvente. Un esquema del aparato puede encontrarse en Weissberger (1950), así como también algunas modificaciones del mismo para fines específicos. La Fig. 33.39 reproduce un modelo corriente en los laboratorios para la valoración de principios activos de vegetales.

El matraz inferior (a) contiene el solvente (generalmente éter o cloroformo) que por el calor se evapora. Los vapores llegan al refrigerante que los condensa, y el líquido cae en gotas sobre el paquete (b), hecho con papel de filtro, que contiene la muestra. Cuando el condensado alcanza la altura del sifón (c), refluye al matraz (a) cargado de principios extraídos. Se continúa así hasta un número determinado de sifonazos o un número calculado de horas, lo suficiente para agotar el material. Es útil en escala de laboratorio, porque, si bien la eficiencia de extracción

FIG. 33.39. Extractor Soxhlet.

(grado de extracción por paso) no es muy alta, la regeneración del solvente se produce automáticamente, con lo cual se evita el excesivo manipuleo de la extracción discontinua en sucesivas etapas.

B. Para Extracción por Contacto Diferencial

Existen numerosos tipos de equipos diseñados para proveer este contacto en contracorriente. Sólo veremos algunos de los más importantes, relacionados con la extracción de compuestos de productos vegetales. En este caso, el material es por lo general pretratado especialmente por secado, precocido, humidificación y/o trituración, con el fin de mejorar la eficiencia de extracción. A veces el aceite es parcialmente removido antes por expresión o por solventes. Los solventes utilizados son de tipo orgánico, fracciones de petróleo y también hidrocarburos clorados o alcoholes. La solución aceite-solvente obtenida se denomina "miscella".

a. *Rotocel*

Es una modificación del sistema Shank, donde los tanques se desplazan continuamente, permitiendo la entrada y descarga,

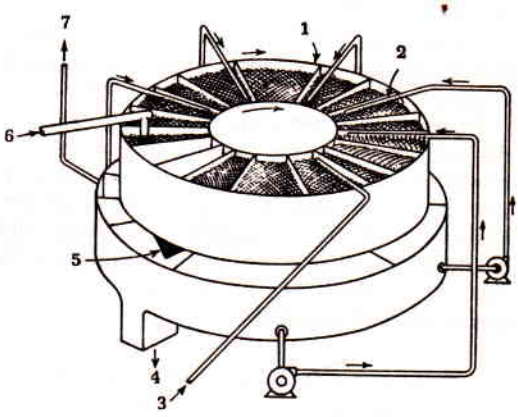


FIG. 33.40. Extractor Rotocel para operación por contacto diferencial. 1, celdas que rotan; 2, rociado; 3, solvente; 4, sólidos agotados; 5, descarga de sólidos; 6, alimentación. con granos oleaginosos; 7, líquido extractivo.

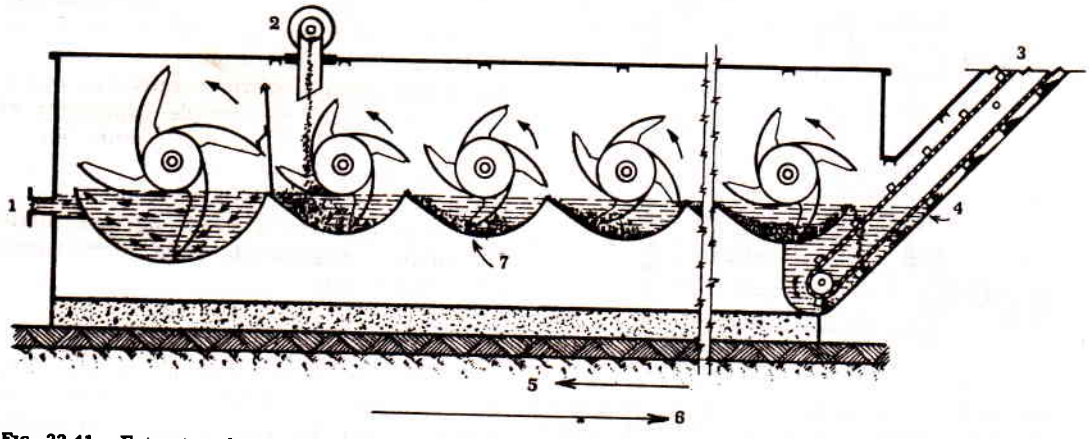


FIG. 33.41. Extractor de Kennedy. 1, salida del extracto; 2, entrada del material a extraer; 3, salida del material agotado; 4, nivel de solvente; 5, flujo de líquido; 6, flujo de sólidos a extraer; 7, unidades de extracción en número regulable.

también continua de sólidos. La Fig. 33.40 muestra un esquema simplificado del equipo.

Consiste en un rotor circular, que contiene 18 celdas provistas de una malla en su fondo para soportar los sólidos, que giran lentamente mientras se someten a un rociado de líquido proveniente de la celda anterior. Después de una revolución, el contenido de cada celda se descarga en un compartimiento inferior, de donde se retira. El líquido percola a través de cada celda por gravedad y se recoge en su parte inferior por una bomba que lo envía a la celda siguiente. Todo el conjunto se mantiene dentro de una cobertura hermética que previene los escapes de solvente.

b. *Extractor Kennedy*

En la Fig. 33.41 se indica esquemáticamente un diseño moderno de este equipo, el cual se ha usado casi desde 1927.

El modo de operación es simple. Los sólidos son llevados por paletas desde un extremo al otro del equipo mientras el solvente circula en contracorriente. Las paletas poseen perforaciones que permiten el drenaje del sólido en cada sección, donde se produce la extracción. Pueden utilizarse tantas secciones como sea necesario.

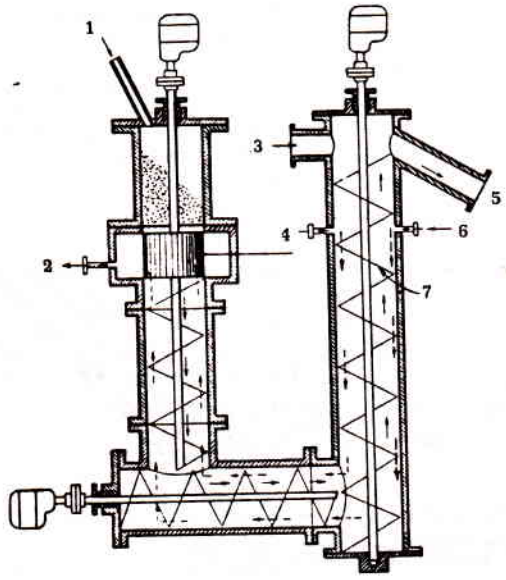


FIG. 33.42. Extractor de Hildebrandt. 1, entrada del material a extraer; 2, salida de miscela; 3, entrada de vapor; 4, filtro de sólidos; 5, salida de residuo; 6, entrada de disolvente; 7, tornillo sinfín transportador.

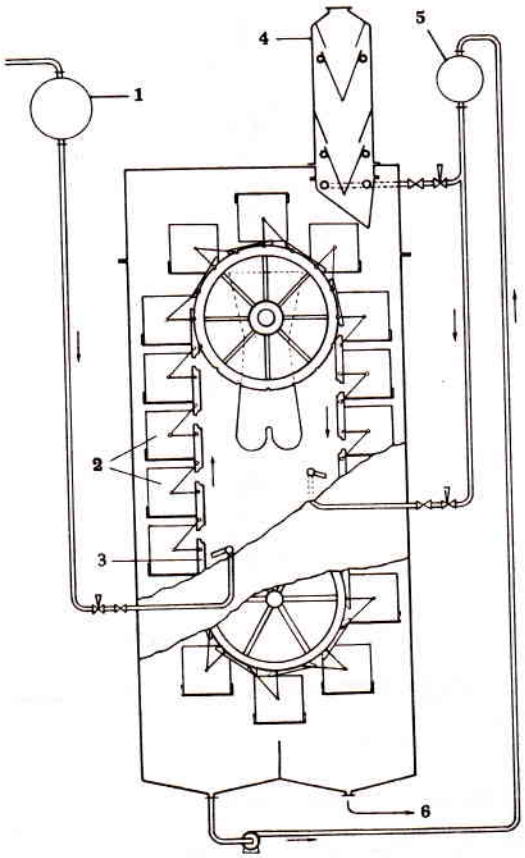


FIG. 33.43. Extractor de Bollmann. 1, tanque de disolvente; 2, cestas; 3, cadena transportadora de las canastas; 4, entrada del material; 5 miscela intermedia; 6, miscela final.

c. *Extractor Hildebrandt*

En este equipo (Fig. 33.42) los sólidos son llevados a través de un conducto en forma de U por medio de transportadores perforados. Estos giran a distinta velocidad según las zonas, de tal manera de compactar el sólido. Esto ocurre particularmente en la zona horizontal del conducto. El líquido circula en contracorriente por diferencia de nivel y se descarga a través de una suerte de "colador", diseñado de modo especial para evitar que se tape.

d. *Extractor Bollmann*

Es un tipo de extractor a canasta (Fig. 33.43), donde los sólidos son llevados mientras el líquido "percola" a través del mismo y por perforaciones en las canastas. La circulación de líquido (solución) es en cocorriente

en la parte descendente del equipo mientras que se añade solvente fresco en contracorriente, en la zona ascendente del mismo. La solución semiextraída ("media miscela") la toma una bomba en la parte inferior que la impulsa hacia la parte superior en la sección cocorriente.

e. *Extractor Tipo Bonotto*

Existen muchas variantes de diseño en este equipo (Fig. 33.44). Consiste en una serie de platos superpuestos en forma de columna provistos de ranuras por donde cae el sólido de los platos superiores a los inferiores. Los platos pueden girar lentamente alrededor de un eje vertical para favorecer el drenado del sólido. El líquido circula en contracorriente hacia arriba.

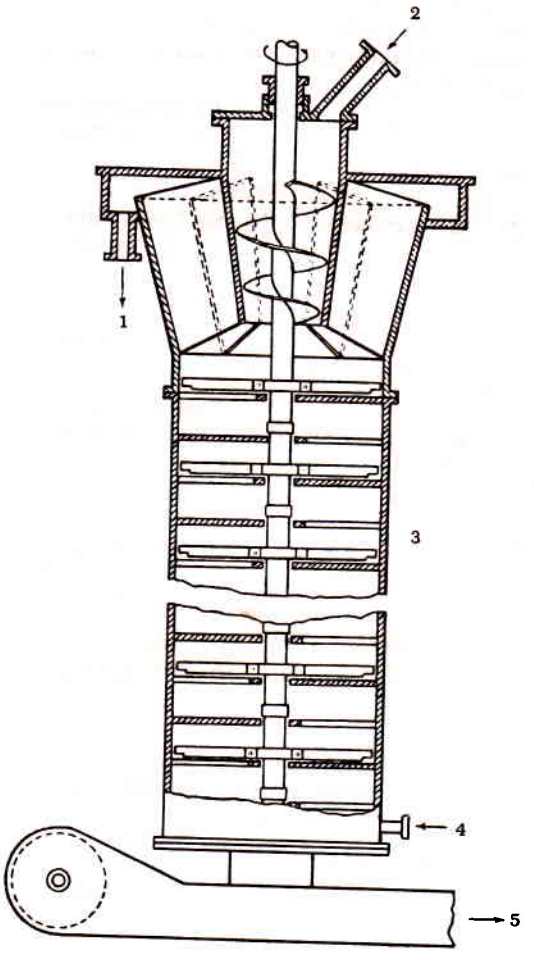


FIG. 33.44. Extractor tipo Bonotto. 1. miscela; 2. alimentación del producto a extraer; 3, platos de extracción; 4, solvente; 5, material agotado.

Un aspecto importante en toda operación de extracción de este tipo es la recuperación del solvente, tanto del proveniente de la "miscela" como del que quede en los sólidos extraídos, por lo cual es necesario proveer todo un sistema de recuperación posterior, consistente en filtros, evaporadores y columnas de desorción.

Nomenclatura de Extracción

a = área interfacial, m^2/m^3 torre
A = área de transferencia, m^2
b = ordenada al origen, recta de equilibrio
C = concentración de soluto (componente que se extrae), mol/cm^3
D_{CA} = coeficiente de difusión mutua de C en A, cm^2/seg
E = caudal de extracto (contiene $B + C$), kg $B + C$/h
F = caudal de alimentación (contiene $A + C$), kg C/h
k_X = coeficiente individual o pelicular de transferencia de materia, mol/cm^2seg
K_X = coeficiente global de transferencia de materia, mol/cm^2seg
L_C = caudal de fase continua, kg/h
L_D = caudal de fase dispersa, kg/h
m = pendiente de la recta de equilibrio
M = caudal de mezcla, kg/h
N_C = flujo de materia del componente C, mol/cm^2seg
R = caudal de sólido agotado (contiene A + poco B + poco C), kg A/h
S = caudal de solvente (contiene B + poco C) kg $B + C$/h; área tranversal de torre, m^2
x, x_C = fracción molar del componente C
X = fracción másica de C en la corriente que corresponda; fracción másica de C (soluto), sobre base libre de sólido
y = distancia en la dirección de flujo, cm
Y = fracción másica de A (sólido insoluble), sobre base libre de sólido
z = distancia en el sentido axial de la torre, m
Z = altura activa de la torre, m
δ = espesor de película, cm
φ = masa transferida en dA, mol/seg.

Indices superiores:

α, β = fase α y fase β, respectivamente (Fig. 33.1)

* = valor de equilibrio

Subíndices:

i = valor en la interfase

L = valor en el seno de la fase

OBRAS Y PUBLICACIONES DE REFERENCIA

Extracción líquido-líquido

— R. B. Bird, W. E. Stewart y E. N. Lightfoot, *Fenómenos de Transporte*, Ed. Reverté, Barcelona, 1960.

— Craig, Craig y Scheibel, en: *Techniques of Organic Chemistry*, Vol. III, parte I, Weissberger (editor), 2a. Ed., Interscience, Nueva York, 1956.

— Dryssen y cols. (editores), *Solvent Extraction Chemistry*, North Holland, Amsterdam, 1967.

— Hanson (editor), *Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction*, Pergamon Press, Oxford, 1971.

— R. H. Perry, *Chemical Engineer's Handbook*, 5a. Ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1975.

— R. E. Treybal, *Mass Transfer Operations*, 2a. Ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1968.

— R. E. Treybal, *Liquid Extraction*, 2a. Ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1963.

Extracción sólido-líquido

— Brunische-Olsen, *Solid-Liquid Extraction*, NYT. Nordisk Forlag Arnold Busch, Copenhagen, 1962.

— Donald, en: *Chemical Engineering Practice*, de Cramer y Davis, Vol. 6, Cap. 9, Academic Press, Nueva York, 1958.

— McCabe y Smith, *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill, Nueva York, 1968.

— Scheibel, en: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 8, John Wiley & Sons, Nueva York, 1965, Pág. 761.

— R. E. Treybal, *Mass. Transfer. Operations*, 2a. Ed.. McGraw-Hill, Nueva York, 1968:

Capítulo **34**

Refrigeración

A. R. HERNANDEZ

En su sentido más amplio, refrigeración, es aquella operación que tiene por objetivo producir temperaturas por debajo de la atmosférica, en determinados materiales o equipos.

Para ello se debe extraer calor de zonas de bajas temperaturas y trasladarlo para cederlo a zonas de temperatura más elevada (medio ambiente, fluido refrigerante).

La aplicación de este proceso es fundamental en la conservación de alimentos, pero también se recurre a él para acondicionar aire (acondicionamiento de ambientes-confort humano), y en la industria química para provocar cambios de estado (condensación de vapores, fraccionamiento de aire líquido, cristalización o precipitación de sólidos) o controlar reacciones reduciendo su velocidad por disminución de la temperatura.

34.1. PRODUCCION DE FRIO POR COMPRESION Y POR ABSORCION

Los equipos refrigeradores actúan utilizando un medio refrigerante, que es el encargado de retirar el calor de la fuente fría. En ciertos casos, ese refrigerante se descarta (caso de hielo o de mezclas hielo-sales), pero, generalmente, se recupera y recircula.

Según sea la técnica adoptada para recircular el medio refrigerante, los equipos se clasifican en: a) sistemas por compresión, b) sistemas por absorción (1).

En los *sistemas por compresión* se aprovecha que la temperatura de condensación (vaporización) sea distinta a diferentes presiones. Es posible entonces, vaporizar un líquido a baja presión (baja temperatura) para luego, agregándole trabajo (compresión) condensarlo a presión elevada (alta temperatura). Al vaporizarse el líquido, absorbe calor de la fuente fría y luego cede dicho calor, más el trabajo agregado por compresión a la fuente caliente.

El esquema de este proceso sería el que muestra la Fig. 34.1.

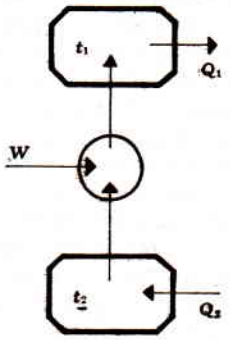


FIG. 34.1. Esquema del proceso de refrigeración por compresión.

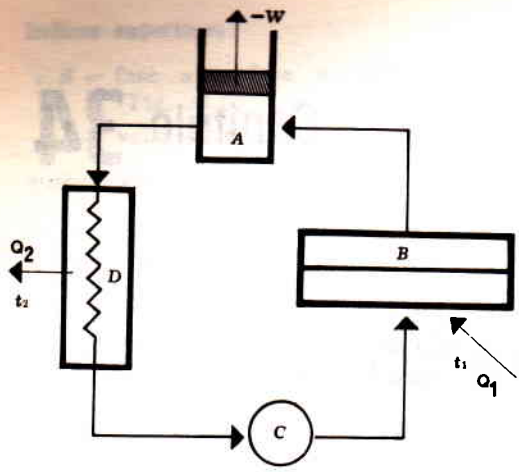


FIG. 34.2. Representación del sistema de refrigeración por compresión. *A*, compresor; *B*, evaporador; *C*, expansor; *D*, condensador.

De acuerdo a lo que expresa el segundo principio de la termodinámica, la transferencia de calor de una fuente fría a otra caliente, se hace a expensas de transformar trabajo en calor (Fig. 34.2).

En las máquinas frigoríficas *a absorción*, una solución concentrada de un fluido refrigerante se calienta a presión alta (generador), de modo de provocar la desorción del fluido. El vapor formado se condensa (condensador) y almacenado como líquido, pasa a través de una válvula de expansión a un evaporador, donde al vaporizarse, toma calor del medio a enfriar. Como vapor es absorbido por una solución acuosa débil (absorbedor) a baja presión con gran desprendimiento de calor. La solución concentrada resultante, a baja presión, es bombeada al generador (alta presión) repitiéndose el ciclo (2).

Como transformación compensadora (Segundo Principio) que permite la extracción de calor de la fuente fría, tenemos ahora el paso de calor de una fuente caliente a otra más fría (generador-condensador).

Generalmente se utiliza el amoníaco como fluido refrigerante y el agua como absorbente (3). Esto hace que el generador deba operar a una presión lo suficientemente elevada como para provocar la condensación del amoníaco a la temperatura del agua de refrigeración disponible en la planta. Este sistema encuentra su mayor aplicación en aquellas industrias que poseen cantidades apreciables de calor residual disponible (Fig. 34.3 y 34.4).

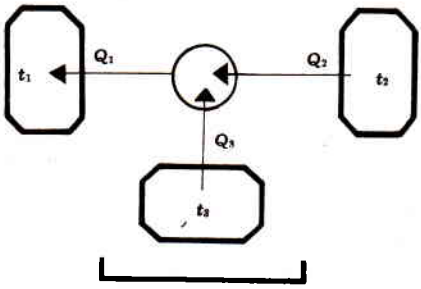


FIG. 34.3. Esquema del proceso de refrigeración a absorción. $Q_1 = Q_2 + Q_3$

34.2. UNIDADES DE REFRIGERACION

Como unidad de refrigeración se utiliza la llamada "tonelada de refrigeración" que tiene por dimensiones la de calor por tiempo^{-1}. Se dice que una máquina frigorífica tiene una capacidad de refrigeración de una tonelada cuando en 24 h es capaz de retirar el calor correspondiente a la congelación de una tonelada americana de agua a 0°C (32°F). Esta unidad corresponde a 200 Btu/min = 50 600 cal/min = 4.71 CV = 288 000 Btu/24 h.

La tonelada americana corresponde a 2 000 lb o a 908 kg.

34.3. COEFICIENTE DE EFICACIA

Como en toda máquina térmica, el rendimiento de una instalación frigorífica se puede expresar como:

$$\beta = \frac{\text{Calor extraído}}{\text{Trabajo realizado}}$$

y para su cálculo basta considerar las entalpías de las distintas corrientes de la instalación. Así, el trabajo realizado por el compresor será la diferencia entre las entalpías correspondientes a las zonas de compresión y de aspiración (salida y entrada al compresor): Esto es $H_c - H_a$ ya que hemos supuesto que la compresión es adiabática (isoentrópica). En cuanto al calor retirado, será la diferencia de entalpías entre el valor que deja el evaporador y el líquido que entra al mismo: $H_a - H_L$.

Luego:

$$\beta = \frac{H_a - H_L}{H_c - H_a} \qquad [1]$$

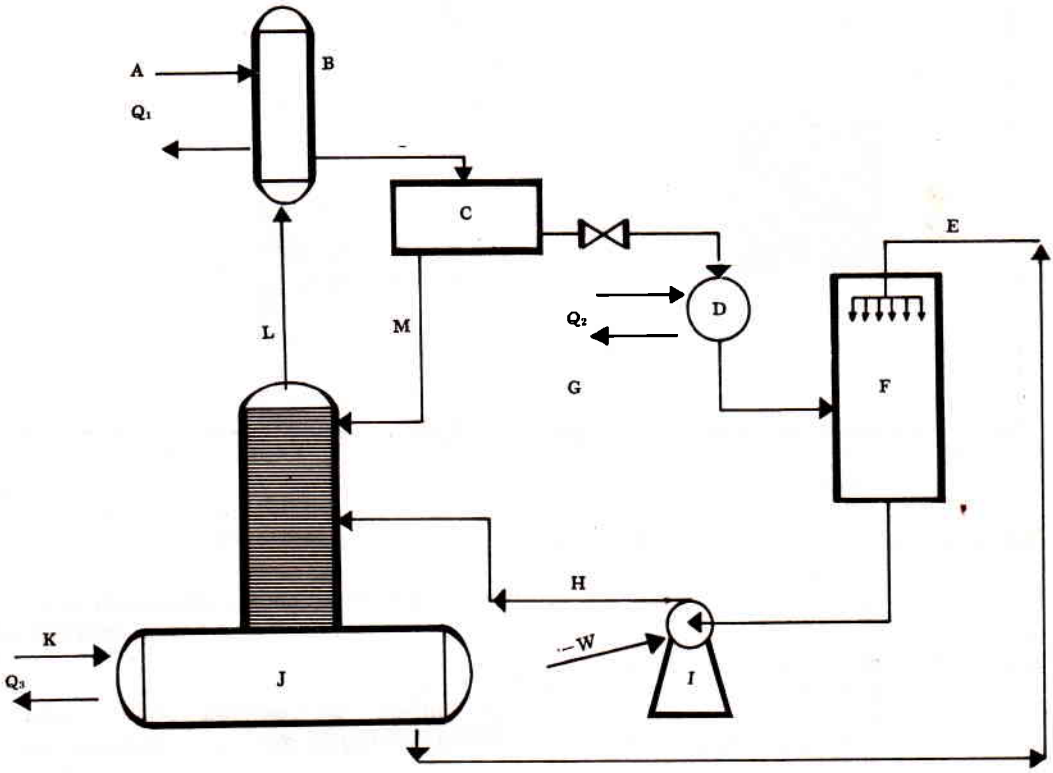


FIG. 34.4. Sistema de refrigeración a absorción. A, agua de refrigeración; B, condensador; C, reservorio de líquido; D, vaporizador; E, solución débil; F, absorbedor; G, medio a refrigerar; H. solución concentrada; I. bomba; J, generador; K. vapor de agua; L, vapor NH_3; M, reflujo.

Este valor corresponde al coeficiente de eficiencia para una instalación ideal (ciclo de Carnot) y de acuerdo al principio de Carnot es independiente del fluido refrigerante que se utilice o de las etapas que comprenda el ciclo. Será solo función de la diferencia de temperatura $T_1 - T_2$,

$$\beta = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \qquad [2]$$

En la realidad han de considerarse toda una serie de desviaciones, como ser, carácter no adiabático de la compresión, pérdidas en las cañerías, eficiencia del motor, etc., lo que lleva a valores reales del coeficiente de eficiencia menores en un 20 a un 30% que el ideal.

Conocido el valor del coeficiente de eficiencia de la instalación, el cálculo de la potencia necesaria se realiza con facilidad teniendo en cuenta las siguientes relaciones:

$$1 \text{ hp} = 2\,546 \text{ Btu/h}$$

$$\text{hp/ton} = \frac{288\,000}{24 \cdot 2\,546 \cdot \beta} = \frac{4.713}{\beta} \qquad [3]$$

$$1 \text{ kW} = 3\,415 \text{ Btu/h}$$

$$\text{kW/ton} = \frac{288\,000}{24 \cdot 3\,415 \cdot \beta} = \frac{3.514}{\beta} \qquad [4]$$

34.4. CALCULO DE UNA UNIDAD DE REFRIGERACION POR COMPRESION

Ya hemos mencionado que un ciclo de Carnot (Fig. 34.5) operando en sentido inverso (o sea, contrario a las agujas del reloj) corresponde exactamente a un ciclo reversible ideal de refrigeración. Tal ciclo en un diagrama de entropías-temperaturas se ve en la Fig. 34.6.

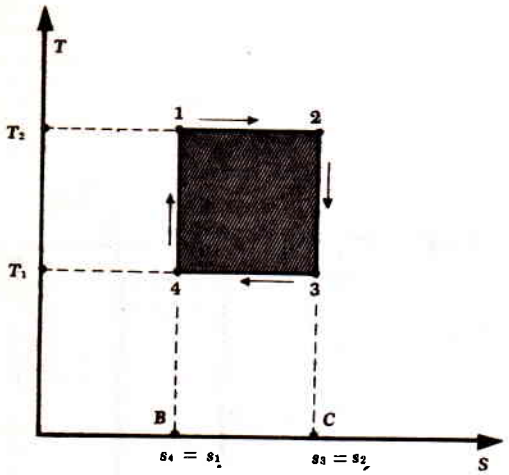


FIG. 34.5. Diagrama del ciclo de Carnot.

Recordando la definición de entropía:

$$\frac{dQ_r}{T} = dS \qquad [5]$$

siendo dQ_r = calor dado o retirado al sistema en el transcurso de un ciclo reversible

S = función entropía

en aquel diagrama $T - S$ el área bajo la curva $T - S$ es igual al calor absorbido en un proceso reversible, ya que

$$\int_1^2 dQ_r = \int_{S4}^{S2} T \cdot dS = Q_r \qquad [6]$$

En dicho diagrama, cuando agregamos calor reversiblemente a un sistema, el punto representativo se mueve de izquierda a derecha. Al retirar calor en forma reversible, el movimiento será de derecha a izquierda. Si se trata de un ciclo, estados inicial y final del mismo, se cumplirá $\Delta E = 0$ (Primer Principio) con lo que

$$\int dQ = \int dW \qquad [7]$$

O sea, el área encerrada por el ciclo mide el calor absorbido por el sistema durante el ciclo y también el trabajo realizado por el sistema durante el mismo ciclo (si el sistema es recorrido en el sentido de las agujas del reloj, o sea, como en el ciclo de Carnot). En el caso que nos ocupa, representado por la Fig. 34.5, se absorbe calor a lo largo de la transformación 4 — 1. El fluido utilizado es comprimido en forma adiabática y reversible (isoentrópica) según la línea 1 — 2, aumentando por ello la temperatura hasta el valor T_2. El calor es retirado isotérmicamente a lo largo de la transformación 2 — 3. Por último, tenemos una expansión isoentrópica, 3 — 4, que provoca una caída de temperatura hasta el valor T_1, con lo que el fluido vuelve a su condición original.

El trabajo neto realizado por el sistema está dado por la diferencia entre el calor absorbido y el calor cedido, con la circunstancia de que en nuestro caso tanto W como la diferencia $S_4 - S_1$ son negativos. Es así que el calor cedido a la fuente de mayor temperatura es mayor que el calor retirado de la fuente fría. La diferencia es precisamente el

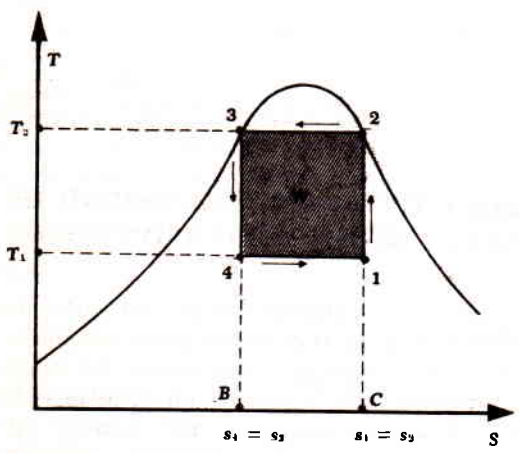


FIG. 34.6. Diagrama del ciclo inverso de Carnot.

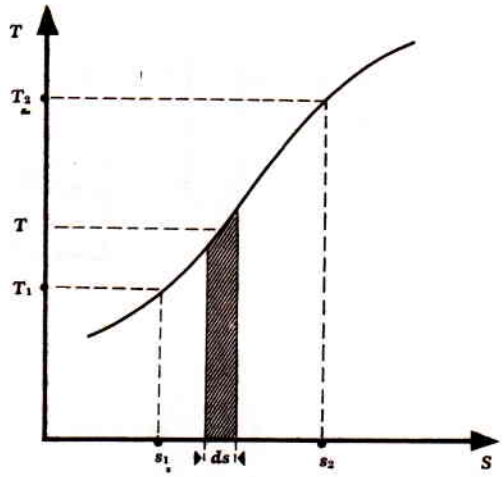


FIG. 34.7. Representación del calor intercambiado en el diagrama *T-S*

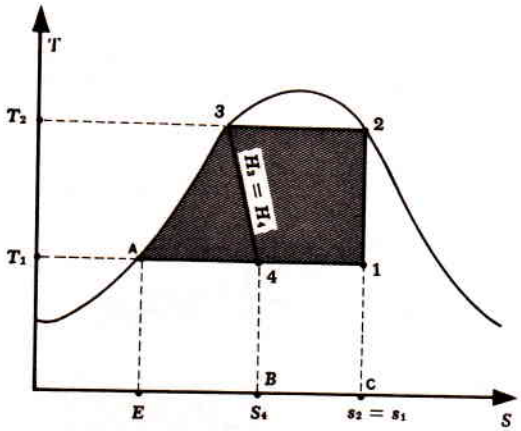


FIG. 34.8. Ciclo modificado por válvula expansora.

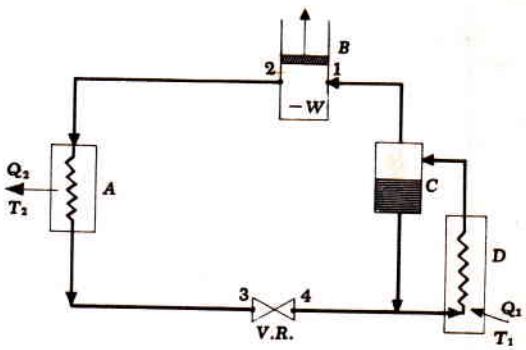


FIG. 34.9. Esquema de instalación frigorífica con válvula expansora y separador de líquidos. A, condensador, B, compresor; C, separador de líquido; D, evaporador.

trabajo de compresión realizado sobre el sistema.

El efecto refrigerante del ciclo está representado por el área 4 — 1 — 6 — B — 4.

Por razones de economía y practicidad, en las instalaciones frigoríficas se sustituye el expansor por una válvula reductora de presión (expansora), con lo que el diagrama se modifica según se ve en la Fig. 34.8, ya que ahora la expansión del fluido es un proceso irreversible (isoentálpico), $H_3 = H_4$.

Como la compresión entre los puntos 1 y 2 es de carácter adiabático, el trabajo que el sistema recibe del exterior por cada kilogramo de fluido que pasa por el compresor, lo mide la diferencia de entalpías $H_2 - H_1$ pudiéndose demostrar que está representado por el área A321 (Fig. 34.8).

El cilindro del compresor operando según el esquema anterior aspira vapor con algo de líquido (régimen húmedo) que se evaporará durante la compresión adiabática. Si por alguna circunstancia llegara al compresor una cantidad excesiva de líquido que no alcanzara a vaporizarse totalmente, podría provocar inconvenientes al final de la carrera del émbolo, con golpeteo que podría dañar al compresor. Por ello se modifica el equipo de manera de asegurar que llegue al compresor vapor saturado seco (régimen seco), agregando un separador de líquido a la salida del evaporador (Fig. 34.9). El ciclo en el diagrama $T - S$ se modifica según se ve en la Fig. 34.10. El correspondiente diagrama $p - H$ también utilizado en los cálculos de refrigeración por compresión de vapores se da en la Fig. 34.11. Como se ve, la compresión isoentrópica se realiza en la zona de vapores recalentados y hasta una presión que corresponde a una temperatura T_3, por lo que el vapor penetra al condensador a esta alta temperatura y allí pierde ese sobrecalentamiento llegando a la temperatura de condensación T_2. Esta etapa 1-2, aun para los equipos industriales puede considerarse como reversible y adiabática. El tramo 2-3 se realiza a presión constante e igual a p_2 con disminución de la temperatura hasta que comienza la condensación (sobre la curva). De allí, hasta el punto 3, la temperatura permanece constante, T_2. Esta etapa es irreversible. Suponiendo no haya subenfriamiento tendremos en 3 todo el vapor condensado a temperatura de saturación. La etapa siguiente es la expansión a través de la válvula, lo que se realiza a entalpía constante con algo de aumento en la entropía, por lo que el

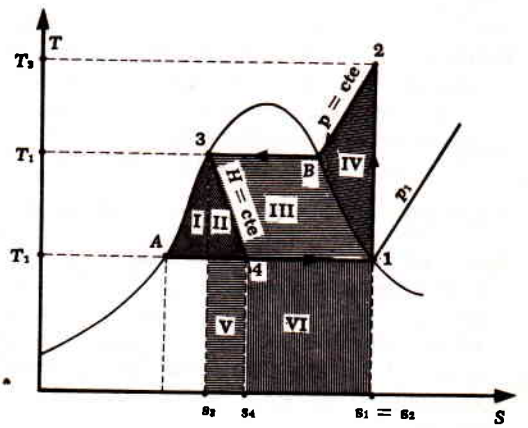


FIG. 34.10. Diagrama *T-S* para un ciclo modificado con válvula expansora y separador de líquido.

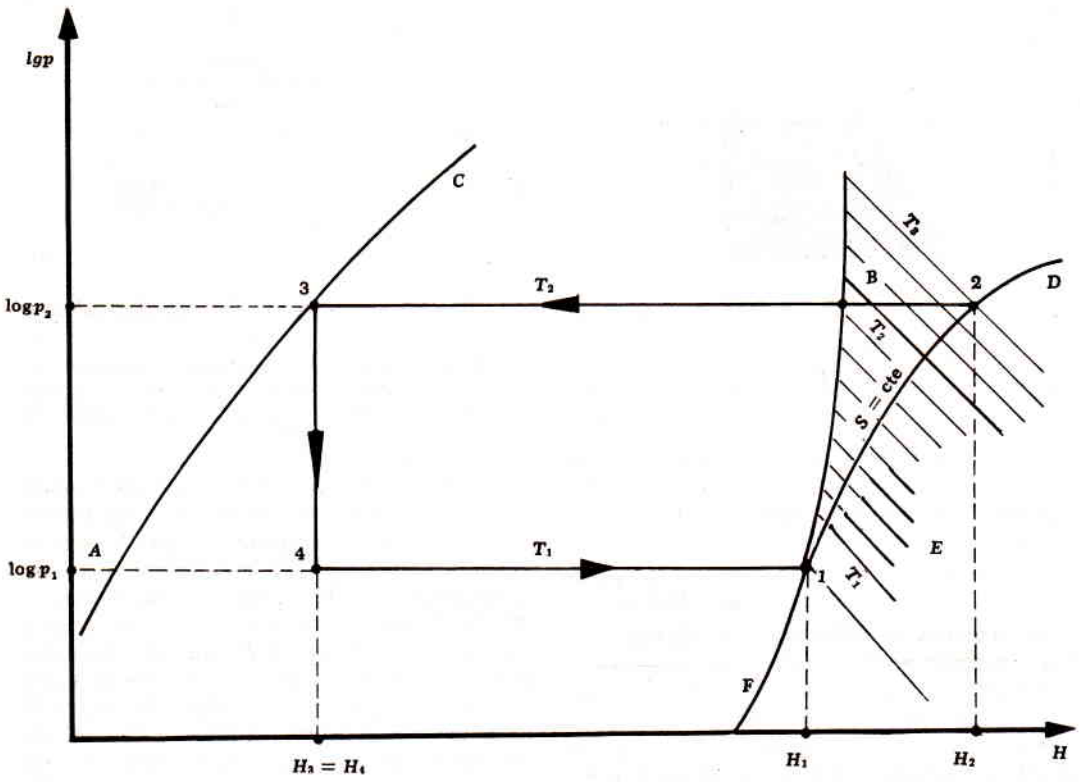


FIG. 34.11. Diagrama log. *p-H*. *C*, líquido saturado; *D*, isoentrópica; *E*, isotermas de vapor *F*, vapor saturado.

tramo 3-4 no es vertical. Tenemos un vapor húmedo que puede tomar calor a temperatura constante, T_1, hasta vaporizarse por completo (tramo 4-1).

Recapitulando:

Etapa 1-2: proceso isoentrópico $S_1 = S_2$, $Q = 0$

Etapa 2-3: el calor es entregado pudiéndoselo medir por el área bajo la línea 2B3. Por kilogramo de fluido refrigerante, el calor puede calcularse como: $Q_r = H_3 - H_2$ = áreas II + III + IV + V + VI.

Etapa 3-4: proceso de expansión, $H_3 = H_4$

Etapa 4-1: el calor es absorbido, a presión y temperatura constantes (p_1, T_1). Se cumple $Q_a = H_1 - H_4 = H_1 - H_3$ = área VI. En un proceso a presión constante (tramos 2-3 y 4-1) el intercambio de calor es igual al cambio de entalpía.

Como en todo ciclo, $\Delta E = 0$ por lo que se cumplirá $W = \Sigma Q$

$$W = Q_r - Q_a = H_1 - H_2$$
$$W = \text{áreas II + III + IV + V}$$

El coeficiente de eficiencia para este ciclo será:

$$\frac{Q_a}{-W} = \frac{H_1 - H_3}{H_2 - H_1} \qquad [8]$$

La temperatura de absorción del calor (T_1) la determina las necesidades de refrigeración y la temperatura de retiro del calor está fijada por la temperatura del agua de enfriamiento de que se disponga. Esa temperatura del condensador es fácilmente medible y como allí tenemos un líquido saturado, de las tablas de propiedades termodinámicas podemos obtener los valores de entalpía y presión correspondientes. Conocemos así H_3 y P_2. También sabemos cuánto es el valor de $S_2 = S_1$. A la entrada del compresor medimos T_1 y P_1 con lo que podemos calcular H_1. En el diagrama $p - H$ esos valores se pueden obtener directamente, de ahí que a veces se prefiera trabajar con tales diagramas en lugar de uno de $T - S$.

El rendimiento de compresión isoentrópica disminuye a medida que aumenta la relación p_2/p_1 y lo mismo sucede con el rendimiento volumétrico del compresor. Estos valores generalmente los informa el proveedor del equipo de compresión (4, 5, 7, 19, 20).

Ejemplo

Una instalación refrigeradora, utilizando amoníaco como fluido en régimen seco a una sola etapa de compresión operará entre las temperaturas $t_2 = -10°C$ y $t_1 = 30°C$ y deberá tener una capacidad de 25 toneladas. Rendimiento de compresión isoentrópica $\eta_s = 0.80$. Rendimiento volumétrico $\eta_v = 0.83$.

Calcúlese

a) Peso de amoníaco que circula por hora
b) Volumen de amoníaco que circula por hora
c) Potencia necesaria para el funcionamiento del compresor
d) Coeficientes de eficacia teórica y real, y rendimiento con respecto al ciclo de Carnot
e) Desplazamiento volumétrico del compresor.

Soluciones: Del diagrama de Entropía-Temperatura para el amoníaco, que también nos da los valores de entalpías obtenemos los siguientes datos:

$$H_1 = 341 \text{ kcal/kg}$$
$$H_2 = 387 \text{ kcal/kg}$$
$$H_3 = H_4 = 72.7 \text{ kcal/kg}$$
$$V_{NH_3} = 0.418 \text{ m}^3/\text{kg} \text{ (a } 30°C).$$

Calor retirado en el evaporador $= Q_1 = H_1 - H_4 = 341 - 72.7 = 268.3$ kcal/kg. Cantidad de amoníaco circulando por equipo

$$G = \frac{Q_T}{Q_1} = \frac{50.6 \cdot 25 \cdot 60}{268.3} \frac{\text{kcal/h}}{\text{kcal/kg}} = 282.9 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

siendo Q_T = cantidad total de calorías a extraer por la instalación, y recordando que 1 tonelada refrigeración = 50.6 kcal/min. Esta cantidad corresponde a un volumen de:

$$V = 282.9 \text{ kg/h} \cdot 0.418 \text{ m}^3/\text{kg} = 118.25 \text{ m}^3/\text{h}$$

De acuerdo al rendimiento volumétrico este volumen aspirado corresponde a: Desplazamiento volumétrico del compresor = 118.25/0.83 = 142.47 m³/h = 2.38 m³/min.

Potencia teórica necesaria $= W = H_2 - H_1 = 387 - 341 = 46$ kcal/kg.

Teniendo presente que 1 kW = 1.341 hp y que 1 kcal/seg = 4.184 kW

$$W = 46 \quad (282.9) \quad 4.184 \cdot \frac{1}{3\,600} = 15.12 \text{ kW} = 20.28 \text{ hp.}$$

Coeficiente de eficacia para el ciclo de Carnot, $\beta_c = \dfrac{263}{303 - 263} = 6.57$.

Coeficiente de eficacia para una compresión teórica correspondiente a nuestra instalación,

$$\beta_T = \frac{Q_1}{W} = \frac{268.3}{46} = 5.83.$$

Corrección de acuerdo al rendimiento de la compresión real isoentrópica, $5.83 \cdot 0.80 = 4.66 = \beta$.

Rendimientos de acuerdo al valor correspondiente al ciclo de Carnot,

$$5.83/6.57 = 0.89 \qquad 4.66/6.57 = 0.71$$

34.5. PROCEDIMIENTOS UTILIZADOS PARA MEJORAR EL EFECTO FRIGORIFICO

Dos procedimientos son utilizados con miras a incrementar la eficiencia de la instalación

A. Subenfriamiento

En este caso se busca recuperar parte del efecto frigorífico perdido por la irreversibilidad introducida al sustituir el expansor por una válvula reguladora (evolución 3-4).

Consiste en subenfriar el líquido condensado, lo que puede hacerse en el mismo condensador o a continuación de éste, mediante el agregado de un intercambiador.

En la Fig. 34.12 puede verse la evolución del sistema con el agregado de un enfriador y en la parte llena, la ganancia de efectos frigorífico conseguida.

B. Doble Compresión

La compresión múltiple con enfriamiento intermedio del fluido provoca una disminución en el exceso de trabajo que ha ocasiona-

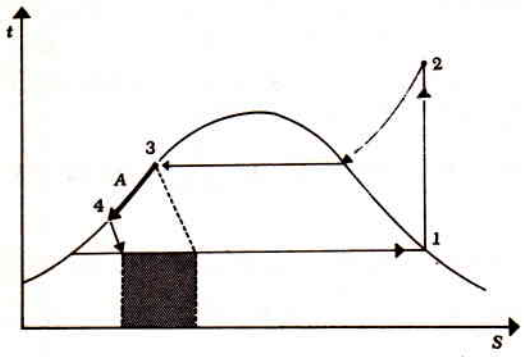


FIG. 34.12. Representación del sistema modificado con subenfriamiento. A, enfriamiento.

do el apartamiento de las condiciones correspondientes al ciclo de Carnot.

La instalación modificada, para una doble compresión, y el diagrama entrópico correspondiente puede verse en las Figs. 34.13 y 34.14. La parte llena de la Fig. 34.14 marca el equivalente del trabajo economizado.

Del diagrama entrópico se deduce que, cuanto mayor sea la diferencia $t_1 - t_2$, mayor será el corrimiento del punto 6 a la derecha y, en consecuencia, mayor la pérdida de efecto frigorífico. Esto se trata de remediar permitiendo que el líquido que sale del condensador se expanda al pasar a través de una válvula reguladora, hasta un valor de presión intermedia entre los valores del condensador y evaporador $p_m = (p_c \cdot p_e)^{1/2}$. Esta expansión corresponde al tramo 5-6 en la Fig. 34.14.

Un separador de líquido, a continuación, permite que el vapor seco, 7, entre al compresor de alta, en tanto que el líquido, 8, continúa hasta la válvula de regulación 8-9 para pasar al evaporador. Vapor saturado seco en

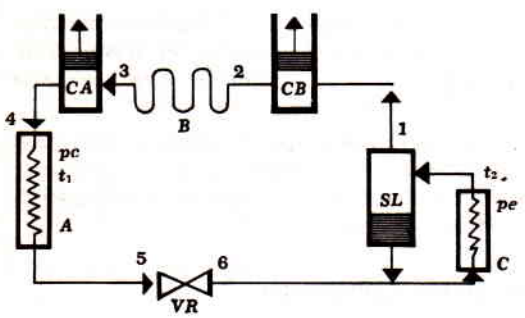


FIG. 34.13. Esquema de un equipo con sistema a doble compresión. A, condensador; B, enfriador; C, evaporador.

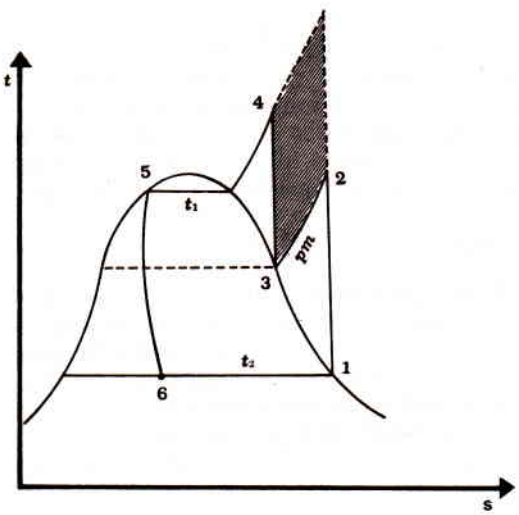


FIG. 34.14. Diagrama de ciclo modificado para doble compresión.

el estado 1 es aspirado por el compresor de baja, desde el segundo separador de líquido y allí es comprimido adiabáticamente y a presión p_m, 2. Se enfría antes de penetrar en el compresor de alta evolución 2-3.

En el cilindro de alta, adiabáticamente, se comprime hasta el valor p_c, punto 4, y ya líquido, punto 5, sale del condensador (Figs. 34.15 y 34.16).

El rendimiento respecto al ciclo de Carnot, con estas modificaciones, llega a mejorar

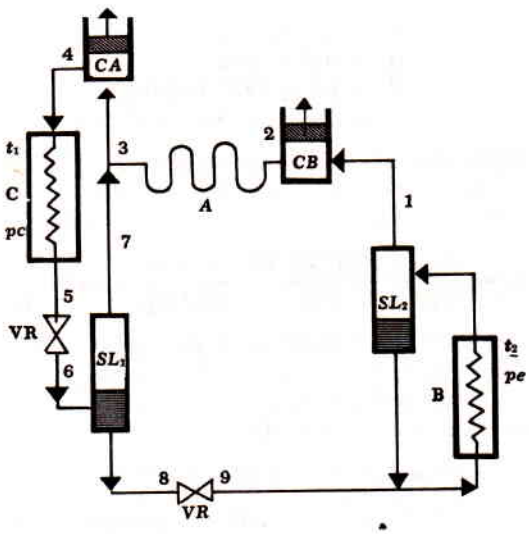


FIG. 34.15. Esquema de un equipo con sistema a doble compresión con separador de líquido. A, enfriador; B; evaporador; C, condensador.

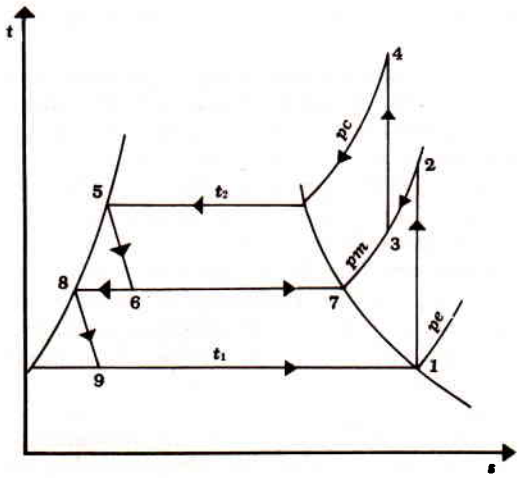


FIG. 34.16. Diagrama de ciclo modificado a doble compresión y con separador de líquido.

un 20% aproximadamente, con economías en el consumo de potencia de 10 al 15%.

34.6. FLUIDOS REFRIGERANTES

Ya hemos mencionado que, al menos teóricamente, un ciclo inverso al de Carnot, es independiente del fluido utilizado y del número de etapas en que se lo realice.

Los ciclos reales, apartándose de aquel carácter ideal, muestran entonces distintos coeficientes de eficiencia, según sea el fluido utilizado. Por otra parte, el rendimiento de la instalación no es la única condición de tener en cuenta al seleccionar un fluido. Se deberán tener presentes otros factores como son, costo, toxicidad (especialmente en el caso de conservación de alimentos) corrosividad, estabilidad, inflamabilidad, etc. Es deseable que el fluido refrigerante tenga una tensión de vapor adecuada (ni muy baja en el refrigerador, ni muy alta en el condensador), su temperatura crítica deberá ser superior a la que impera en el condensador, su calor de vaporización debe ser alto, su volumen específico bajo a temperaturas inferiores y, si se trata de un equipo de absorción, su solubilidad mutua con el solvente, deberá ser elevada presentando facilidad de separación al variar la presión.

Todas estas limitaciones han llevado a la utilización de un corto número de fluidos en los equipos actuales y entre ellos los más comunes son: NH_3, SO_2, CH_3Cl, C_2H_5Cl, CO_2, CCl_2F_2 (Freón 12).

El amoníaco es tal vez el más utilizado y su principal defecto es su característica irritante. El propano se ha descartado por formar mezclas explosivas con el aire. El Freón tiene todas las ventajas del amoníaco y no es irritante, tóxico ni explosivo, lo que explica su preponderancia, sobre todo en instalaciones reducidas.

El CO_2 presenta un rendimiento muy bajo por la proximidad de su punto crítico a la temperatura de condensación.

La elección del fluido dependerá también de condiciones locales como la temperatura a la que se dispone el agua de refrigeración en la zona, e incompatibilidad química con otros productos presentes en la planta (caso del NH_3 y del ClH).

34.7. CONSERVACION POR EL FRIO

Los tejidos que constituyen los organismos vivos, tienden a deteriorarse naturalmente con el tiempo, por lo que almacenar y conservar materias primas de origen animal o vegetal para su industrialización o consumo posterior (alimentos, especímenes de laboratorio, tejidos para estudio, glándulas para su extracción, etc.), supone recurrir a técnicas que impidan aquellos procesos degradativos.

Para ello se utilizan procedimientos de conservación por enfriamiento (bajando la temperatura a valores próximos al punto de congelación), o bien, de congelamiento del producto (la mayor parte del agua del tejido se ha cristalizado en hielo).

De tal manera se consiguen los siguientes efectos:

a) retardar o anular el metabolismo propio de las células,
b) reducir todos los procesos químicos debidos a la actividad enzimática, al actuar sobre la velocidad de reacción y dificultar las transferencias de materia,
c) reducir el metabolismo e incluso la proliferación de microorganismos al mantener condiciones de temperaturas no óptimas,
d) aumentar la concentración de solutos en el agua residual, no cristalizada.

El enfriamiento puede combinarse con el uso de atmósferas inertes o modificadas (oxígeno disminuido y CO_2 aumentado) per-

mitiendo así alargar el periodo de almacenaje sin descomposición de los productos ni alteración de sus propiedades organolépticas.

34.8. ALTERACIONES PROVOCADAS EN LA CELULA POR EL ENFRIAMIENTO

Cuando se almacenan frutos y vegetales con enfriamiento, hay una temperatura óptima que, en general, es de algunos grados por encima del punto de congelamiento. Ese valor debe determinarse para cada especie y es de gran importancia, ya que manteniendo los productos dentro de tales valores aseguraremos que la respiración celular, como toda otra actividad metabólica será reducida; el calor que se desprende consecutivamente a los reducidos procesos metabólicos, es disipado impidiéndose una elevación de temperatura en los tejidos, que llevaría a acelerar la "maduración" del vegetal; los procesos de maduración (transformación de almidones en azúcares, desarrollo de sabores y aromas característicos, transformación de colores, ablandamiento de tejidos por degradación de poligalacturónicos de las paredes celulares, producción y desprendimiento de productos volátiles como el etileno) son detenidos.

Ese valor óptimo debe ser cuidado, controlado y mantenido, ya que si la temperatura llegara a bajar por debajo de dicho valor, el tejido vegetal puede sufrir cambios no reversibles que lo deterioran entonces permanentemente. Así se suele oscurecer la piel, alterándose su textura, en muchos frutos. Pero, lo más crítico es que se produce una disminución en la resistencia natural del vegetal al crecimiento de hongos, por lo que al volverlos a temperatura ambiente se deterioran con rapidez.

Los valores de enfriamiento para los que aparece este tipo de deterioro en los vegetales dependen de la historia previa del producto (en qué momento se les recogió, tiempo y temperaturas que soportó luego, trato que recibió antes de ingresar en la cámara de enfriamiento, etc.).

El enfriamiento de productos de origen animal (carnes vacunas, porcinas, ovinas, pescados, huevos, leche, glándulas etc.), exige también temperaturas óptimas a fijar en cada caso, para evitar daños permanentes en los tejidos.

Una condición básica para asegurar una conservación de los productos es la de controlar rigurosamente la contaminación inicial por microorganismos. Esa etapa inicial de recolección o matanza y acondicionamiento del producto decidirá el tiempo posible de almacenaje por enfriamiento.

Como resultado de la experiencia acumulada y de estudios realizados, es aconsejable para carnes: a) evitar la matanza de animales cansados o recién alimentados; b) reducir rápidamente la temperatura del tejido por circulación de aire frío (−10°C) con alta humedad (90%) hasta que la temperatura exterior de la carne sea de alrededor de −1°C; c) aumentar la temperatura del aire o disminuir su velocidad y continuar hasta que el interior de la carne alcance temperaturas de cerca de 10°C.

Si se trata de transportar carnes, se recomiendan valores de temperaturas de −1.4°C con humedades del 85 al 90%. Mayores humedades favorecen la formación de hongos y menores dan lugar a pérdidas de peso por desecación. El tiempo de almacenaje en esas condiciones puede llegar a 30 días y hasta 50 días con atmósferas enriquecidas en CO_2.

Para otros productos animales se dan los siguientes valores: pescados como filetes a temperaturas de −1°C a 2°C y 85% humedad, hasta 20 días; huevos, con temperaturas de 1°C a 0°C y humedad del 85% hasta 180 días; leche de 5° a 10°C hasta dos días (6, 8, 9, 10, 11, 12).

34.9. ENFRIAMIENTO Y CONGELACION EN BIOLOGIA (CRIOBIOLOGIA)

Como ya conocemos, a temperaturas normales, en las células vivientes están ocurriendo procesos físicos y bioquímicos que permiten a los tejidos cumplir con su función específica. Ese continuo e intrincado mecanismo lleva en sí la muerte celular a través de un lento envejecimiento. Las técnicas de detener o demorar tales procesos como medio de evitar el envejecimiento y muerte de especímenes a través de una disminución de la temperatura, se han visto estimuladas no sólo por los requerimientos de tipo industrial para conservación de alimentos sino también por las más sofisticadas demandas de provi-

sión de órganos para trasplantes, tejidos vivos para injertos, bancos de sangre para transfusiones e incluso de espermatozoides para inseminación artificial y también como medio para mantener cepario de microorganismos.

Una teoría que explique el comportamiento de sistemas bioquímicos sometidos a procesos de enfriamiento, en especial a temperaturas por debajo del 0°C, no está aún establecida, debido principalmente a la complicación que proviene de la cristalización del agua. Es reconocido que todo intento en ese sentido, debe partir de un esclarecimiento de los mecanismos físicos pertinentes, ya sea que se trate de materiales celulares o amorfos, de origen animal o vegetal (29).

Hay ciertos puntos ya dilucidados. Se sabe que en el proceso de congelación de tejidos, hay una fuerte tendencia a la formación de hielo en los espacios extracelulares. Es allí donde se producen los núcleos cristalinos sobre los cuales crecerá el cristal. A medida que ese crecimiento tiene lugar, el cristal va tomando agua del espacio extracelular y del interior mismo de las células (mecanismo osmótico), llegando un momento en que la disponibilidad de agua se agota. El tejido retiene fuertemente, quizás ligada por medio de enlaces del tipo puente de hidrógeno, cierta cantidad de agua residual (5 al 10% del peso original de agua) (21).

De trabajos realizados en congelación de sangre pueden extraerse los siguientes datos orientativos:

a −2°C sólo el 75.8% de toda el agua de la sangre aparece como hielo, a −4°C sólo el 84.8%, a −6°C el 89% y a −8°C el 91.6%. Estos valores varían según el tipo de material, pero, en todos los casos, se puede remarcar que, por debajo del punto de inicio de congelación, sigue una etapa de captación de agua, primero en los espacios extracelulares y luego también desde el interior de las células.

Consecutivamente, a ese proceso de cristalización se van produciendo los siguientes fenómenos: 1) aumento de viscosidad de la solución, 2) liberación de los gases disueltos, 3) desprendimiento de calor, 80 cal/g, 4) concentración de solutos hasta alcanzar el punto eutéctico a partir del cual un posterior enfriamiento lleva a la cristalización de toda la solución.

También debe tenerse en cuenta que, como en todo proceso de cristalización, un enfriamiento lento va a conducir a un elevado número de núcleos, o sea, muchos cristales pequeños (microcristales) como resultado final. Al mismo tiempo se nota una disminución de importancia de la cristalización extracelular y una tendencia creciente a la cristalización intracelular. Esta etapa de cristalización generalizada, extra e intracelular, con elevado número de microcristales, ocurre a muy bajos valores de temperatura y no se produce normalmente a menos que la experiencia se conduzca con tal finalidad.

Todo este proceso va a influir sobre las células, en especial por las dos siguientes razones: 1o.) los cristales, objetos físicos, desarrollados en los espacios intersticiales y con más razón en el interior de las células, pueden dañar los tejidos en forma puramente física (daño mecánico) y 2o.) la deshidratación provocada en las células para permitir el crecimiento de los cristales, lleva a una concentración de los solutos, proporcional a la cantidad de agua separada (daño químico o fisiológico) (22, 23). Concurren fenómenos osmóticos capaces de provocar un desequilibrio en la delicada estructura colonial intercelular.

Muchos trabajos muestran la posibilidad de supervivencia de tejidos que han sido sometidos a cristalización extracelular; al mismo tiempo, las experiencias de Lovelock (25) muestran efectos de hemólisis por simple agregado a sangre de soluciones de electrólitos en concentraciones iguales a las que resultarían por los mencionados procesos de concentración en tejidos. Por ello, la tendencia actual es dar mayor importancia al daño químico y disminuir la del daño mecánico, a menos que estemos en la condición de cristalización intracelular.

Como era previsible, se registran mayores daños por efectos mecánicos en tejidos rígidos que en tejidos blandos, elásticos.

Algunos autores han llamado la atención hacia un posible "shock térmico" según el cuál, cambios rápidos en la temperatura de ciertos materiales podrían, por sí, provocar daños en razón de los distintos valores de coeficientes de expansión para los diversos constituyentes celulares (distorsión física) (24).

El efecto desnaturalizante de la alta concentración de solutos en la célula y medio circundante es fundamentalmente un proceso bioquímico sobre las proteínas celulares y como tal va a depender de dos factores: 1o.)

la temperatura y 2o.) la concentración. Ambos factores están presentes de manera simultánea y su efecto es opuesto. Al iniciarse la congelación y hasta tanto un 50-80% del agua no haya congelado, no se observan daños en los tejidos. Más allá de ese punto, con rapidez ocurren daños irreversibles (por ejemplo, hemólisis). Como la velocidad de reacción varía exponencialmente con la temperatura, al ir disminuyendo ésta, el proceso de daño se va frenando y si representáramos el % de daño en función de la temperatura, se obtendría un diagrama como el de la Fig. 34.17. Hasta cierto valor de temperaturas o su equivalente de velocidad de enfriamiento, no se observa daño. Luego y bruscamente sobrepasado cierto valor, aparece un deterioro importante que, iría disminuyendo al superponerse al efecto de la concentración de electrólitos el debido a la disminución de temperaturas. La curva presentaría un intervalo óptimo en las inmediaciones del mínimo.

Posterior aumento del daño, brazo derecho, podría atribuirse a inicio de cristalización intracelular.

Un significativo adelanto en esta materia se ha operado a partir de la contribución de Polge, Smith y Parkes, señalando que, diversas sustancias químicas y en especial el glicerol, ejercían una marcada acción protectora sobre las células sometidas a procesos de enfriamiento o congelación (26, 28, 31).

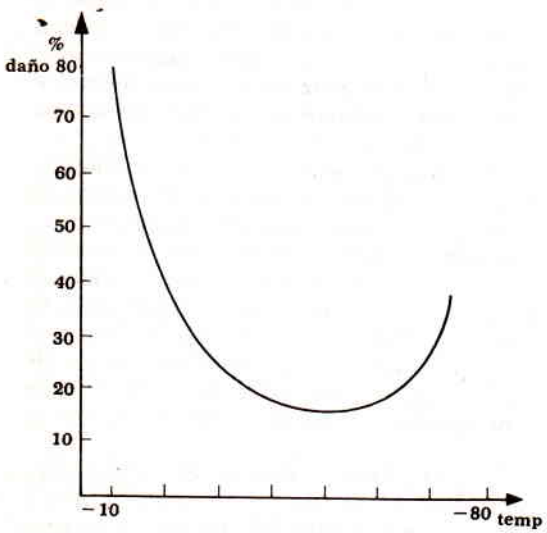


FIG. 34.17. Daño (hemólisis) en función del descenso de temperatura.

Entre tales sustancias se han mencionado azúcares, además del glicerol, sucrosa, glucosa, altos polímeros como la polivinilpirrolidona (PVP) y otras como el dimetil sulfóxido (DMSO). Debe tratarse de productos no tóxicos, por lo menos a las concentraciones requeridas, preferiblemente capaces de atravesar las paredes celulares, con alta velocidad de difusión, y eliminados con facilidad, luego de la descongelación, por técnicas de lavado, no peligrosas (27, 28).

De alguna manera actúan disminuyendo la cantidad de hielo que se forma y evitando así la alta concentración de electrolitos, ya que el agua retenida mantiene su propiedad de solvente sobre los solutos. Actualmente se piensa en el glicerol, no sólo por su influencia sobre las propiedades coligativas, sino también por su acción específica sobre la cinética de la formación de hielo y sobre la estructura del cristal y del agua.

La concentración del glicerol casi siempre oscila entre un 5 al 15% del medio y para cada material debe ser determinada cuidadosamente, pudiéndose en algunos casos llegar a valores del 30%.

El agregado del glicerol ha mostrado minimizar los daños mecánicos o químicos de los tejidos y eliminando la necesidad de operar a bajos valores de velocidad de enfriamiento y calentamiento. Su uso plantea algunos inconvenientes, entre los cuales podemos mencionar:

a) para ciertos tejidos ejerce una acción deletérea que hace peligrosa su utilización,

b) baja velocidad de difusión en especímenes grandes,

c) necesidad de lavado para eliminarlo luego de la vuelta del tejido a condiciones normales,

d) molestias en los procesos de liofilización por dificultar la cristalización.

Con todo, su introducción ha ejercido una indudable acción estimulante en ciertas áreas y posibilitado operaciones como la de inseminación artificial en ganadería, de gran magnitud económica (26).

En lo que se refiere a la *velocidad de enfriamiento y posterior descongelación*, en ausencia de glicerol u otra sustancia protec-

tora, dos factores van a controlarlas 1o.) la temperatura del medio y 2o.) la resistencia a la transferencia de calor por parte del medio y del material en cuestión.

Para precisar algunos términos conviene definir algunos que aparecen usados en forma no muy precisa. Así, convenimos en llamar:

enfriamiento lento, a una variación de 1–20°C/ min
enfriamiento rápido, a una variación de 120–200°C/min
enfriamiento ultrarrápido, a una variación de 100°C/seg (en gotas)
calentamiento lento, a una variación de 20°C/min
calentamiento rápido, a una variación de 200°C/min
calentamiento ultrarrápido, a una variación de 500–1000°C/min

Una velocidad de enfriamiento baja significa exponer el material en tratamiento, durante largo tiempo, a temperaturas en las que las reacciones químicas degradativas, se realizan a velocidades significativas.

Asimismo, altas velocidades de enfriamiento también lleva a daños apreciables por mecanismos no totalmente esclarecidos.

En todos los casos existen velocidades óptimas, las que deben obtenerse para cada material y que de mantenerse, permiten una adecuada conservación con alta supervivencia. No debe olvidarse que el daño total será la suma de los daños sufridos durante el enfriamiento, más aquellos experimentados durante el almacenaje a la temperatura de conservación y, por último, los más peligrosos, los producidos en el calentamiento necesario para descongelar. El estudio del proceso de descongelación es muy difícil por la compleja naturaleza misma de la situación. La necesaria disipación de calor se ve dificultada por la inconveniente relación superficie/volumen para la mayoría de los materiales a conservar. Se puede constatar así, la existencia de distintos niveles de temperatura dentro del espesor del material, lo que lleva a una velocidad de transferencia no uniforme.

En todos los casos, el agregado de glicerol, permite velocidades de descongelación lentas y extender la conservación por congelación a piezas de mayor tamaño.

En cuanto a la técnica de velocidad de enfriamiento alta, no existe uniformidad de criterio respecto de su conveniencia, y es así que ha encontrado aplicación práctica sólo en el caso de conservación de sangre.

La circunstancia de que la etapa de calentamiento sea la más peligrosa para la viabilidad de los especímenes, ha estimulado los procedimientos de enfriamiento-deseado (liofilización) como alternativa para ciertos materiales, siendo hoy de gran aplicación (véase el capítulo de Liofilización en esta misma obra).

Ampliamente difundidos son los procedimientos de enfriamiento lento, conservación a bajas temperaturas y calentamiento rápido, con agregado de glicerol y en la actualidad se han conseguido conservar y revivir casi todos los tejidos con tales técnicas.

Trabajos de Mazur (30) y otros (31, 32) han extendido el problema de conservación a temperaturas subcero a los microorganismos (bacterias, hongos, levaduras) y estudiado los factores que influyen sobre la supervivencia o no de tales especímenes. Se ha contemplado la influencia del tamaño y número de cristales, velocidad de crecimiento de los cristales, temperaturas mínimas, velocidades de enfriamiento y calentamiento. Según se manejen esas variables se han registrado supervivencias entre 0% y 100%.

Todos los microorganismos reaccionaron de la misma manera a los cambios de las variables anteriores, a pesar de su diferente tamaño, contenido en agua, estructura y metabolismo. Es así que se puede aceptar como establecido:

1o. por encima de cierta temperatura la supervivencia no se ve afectada, ni por la velocidad de enfriamiento ni por la subsiguiente de calentamiento,

2o. existe una estrecha faja de temperaturas, por debajo de la cual la viabilidad es altamente dependiente de la velocidad de enfriamiento o calentamiento,

3o. un enfriamiento rápido hasta sobrepasar dicha zona es más peligroso que un enfriamiento lento. Por el contrario, calentamiento lento es más dañino que un calentamiento rápido,

4o. en muchas situaciones, la muerte del microorganismo se produce recién en la etapa de calentamiento.

La existencia de una barrera tan marcada, que apenas sobrepasada lleva a un incremento notable de la mortalidad elimina como causa a procesos bioquímicos, ya que éstos muestran una variación lenta, gradual con la temperatura. Más acertado parece ser, atribuirla a procesos del tipo cambio de estado, que ocurren abruptamente. Por ello, se admite que al alcanzarse la barrera se produce la cristalización del agua intracelular, dentro del microorganismo, con todas sus implicancias.

No existe una explicación valedera para la manera de comportarse el microorganismo ante la variación en la velocidad de calentamiento. En aquellos pocos casos en que se ha mencionado la necesidad de una velocidad elevada de enfriamiento para obtener alta supervivencia, se ha encontrado que también es necesaria una gran velocidad de calentamiento.

34.10. CALCULOS NECESARIOS PARA LA APLICACION DEL FRIO

Cuando se trata de diseñar una cámara para conservar por enfriamiento materiales perecederos, se debe comenzar por fijar, en base a búsqueda bibliográfica, o en su defecto, a experiencias de laboratorio, los valores óptimos de velocidad de enfriamiento, temperatura a mantener y cantidad de calor a extraer por unidad de masa o pieza de material almacenado. El calor que se debe extraer será la suma de dos aportes, 1o.) calor que la cámara recibe del exterior por insuficiente aislación y 2o). calor a retirar del material almacenado. Si se trata de tejidos vivos (caso de vegetales, frutos), se debe considerar en este último aporte, el correspondiente a los calores que se originan en los procesos respiratorios. La velocidad de enfriamiento está determinada por los principios generales que rigen la transferencia de calor, para las dos situaciones distintas señaladas. Será un mecanismo de transferencia en estado estacionario a través de varias resistencias en serie (aire ambiente-aislación-pared-aire interior de la cámara-material almacenado) en el caso del primer aporte calórico, y un caso de transferencia en estado transiente, bastante más complicado para el otro aporte.

El principal inconveniente con que tropieza el diseñador al afrontar estos cálculos, es la falta de seguridad en muchos de los valores que debe manejar. Calores específicos, conductividades térmicas, difusividades, son ejemplos de propiedades, cuyos valores en situaciones particulares aún no han sido bien estudiados, y la información bibliográfica al respecto es deficitaria (12, 13, 14).

Para cada tipo de producto existen variaciones ocasionales por circunstancias no controlables ni predecibles (tiempo de cosecha, trato posterior, etc.).

A. Calor Recibido del Exterior

En estado estacionario, la cantidad de calor transmitida a través de varias capas de distintos materiales, colocadas en serie, es la misma. Luego,

$$Q = A_1 \Delta t_1 \frac{k_1}{x_1} = A_2 \Delta t_2 \frac{k_2}{x_2} =$$

$$A_3 \Delta t_3 \frac{k_3}{x_3} = A_4 \Delta t_4 \frac{k_4}{x_4} \qquad [9]$$

siendo,

$$\Delta t_1 = t_1 - t_2$$
$$\Delta t_2 = t_2 - t_3$$
$$\Delta t_3 = t_3 - t_4$$
$$\Delta t_4 = t_4 - t_5$$

y suponiendo como sucede generalmente, que Area Superficie de Transferencia $= A_1 = A_2 = A_3 = A_4 = A$, puede escribirse: $A(\Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3 + \Delta t_4)$

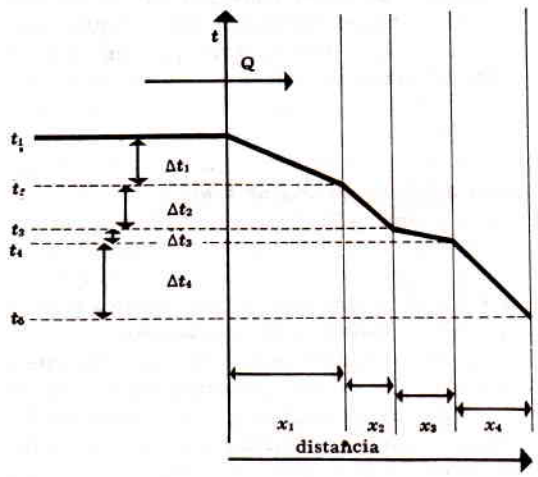


FIG. 34.18.

$$= Q \left(\frac{x_1}{k_1} + \frac{x_2}{k_2} + \frac{x_3}{k_3} + \frac{x_4}{k_4} \right) \qquad [10]$$

Con x_1, x_2 x_3 y x_4 designamos los espesores de las distintas capas de materiales que atraviesa el calor Q (ver Fig. 34.18) y con k_1, k_2, k_3 y k_4, los respectivos coeficientes de conductividad.

Si llamamos $C = k/x = 1/R$ a la conductancia de cada capa (inversa de la resistencia), podemos escribir:

$$\text{A. } \Delta t = Q(1/C_1 + 1/C_2 + 1/C_3 + 1/C_4) = \\ = Q(R_1 + R_2 + R_3 + R_4) \qquad [11]$$

$$\text{A. } \Delta t = Q \cdot R_T \qquad [12]$$

siendo $R_T = R_1 + R_2 + R_3 + R_4$

$$\Delta t = \Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3 + \Delta t_4 \\ = t_1 - t_5$$

con lo que $$\frac{Q}{A} = \frac{\Delta t}{R_T} = \frac{t_1 - t_5}{R_T} \qquad [13]$$

Expresión en donde se conoce o se puede determinar t_1 y t_5, en tanto el valor de R_T se buscará en tablas directamente o a través de los valores de los k individuales. El Cuadro 34.I ilustra sobre los valores de conductividad térmica para algunos materiales.

Ejemplo

Calcular el valor de la conductancia total para una pared construida según el esquema siguiente:

1.2 cm	5 cm	20 cm	5 cm	10 cm
x_1	x_2	x_3	x_1	x_5

x_1 = espesor de cemento, 1.3 cm
x_2 = espesor de ladrillo, 5 cm
x_3 = espesor de corcho en trozos de 20 cm
x_4 = espesor de ladrillo, 5 cm
x_5 = espesor de corcho en planchas, 10 cm

$$C_T = C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5$$

$$= \frac{k_1}{x_1} + \frac{k_2}{x_2} + \frac{k_3}{x_3} + \frac{k_4}{x_4} + \frac{k_5}{x_5}$$

De tablas obtenemos:

$k_1 = 25.28$, $k_2 = 59.47$, $k_3 = 3.717$

$k_4 = 59.47$, $k_5 = 3.568$,
todos en kcal/h · m² · °C/cm

Reemplazando y efectuando las operaciones nos da para la conductancia total el valor $C_T = 43.78$ kcal/h · m² · °C.

Esto nos da la conductancia para la pared, sin considerar los espesores de aire en el interior y en el exterior de la cámara. De acuerdo a la velocidad del aire y las condiciones meteorológicas o del ambiente se buscarán en tablas los valores de conductividad para los espesores de aire y en la expresión anterior tendremos entonces siete sumandos en vez de cinco. Sin embargo, en general, el material y los espesores de la pared fijan el valor de la conductancia, siendo despreciable la influencia de las capas de aire.

Si las paredes son de distintos materiales se calculan por separado y se obtienen los valores de aportes calóricos para cada una.

CUADRO 34.I. VALORES DE CONDUCTIVIDAD TERMICA PARA ALGUNOS MATERIALES

Material	k*	Material	k*
Cemento	25.28	Pelo de fieltro	3.122
Losa de concreto	80.28	Aserrín maderas	4.460
Ladrillos de construcción	59.47	Azulejo de arcilla	12.46
Bloque de agregado de cenizas	10.35	Espuma de vidrio	4.685
Bloque de agregado de grava	23.56	Madera, pino	29.736
Corcho troceado	3.717	Lana de roca	3.986
Corcho planchas	3.568	Lana de palco	3.997
Lana de vidrio	3.335	Lana mineral	4.025
Vidrio celular	4.465	Vidrio en paneles	74.340
Aire estacionado	1.865	Tierra diatomeas	7.437
Amianto	13.389	Papel	11.151

* Los valores de k están dados en kcal/h · m² · °C/cm.

Las diferencias de temperatura se toman como la diferencia entre la temperatura exterior, media y la temperatura interior, que quedará determinada por el tipo de material a almacenar y el período de tiempo a hacerlo.

El techo se trata como una pared exterior o interior según esté o no expuesto al exterior. El piso se considera como una pared externa para temperatura de bulbo seco en invierno. Si alguna pared recibiera una cantidad apreciable de radiación solar, se le aplicarán factores correctivas que se dan en los manuales especializados en refrigeración y acondicionamiento de ambientes.

B. Calor a Retirar del Producto Almacenado

En general, el calor a extraer del producto almacenado, pasa al aire contenido en el interior de la cámara y éste lo cede a través de una pared al fluido refrigerante. Mientras el proceso tiene lugar, la temperatura del producto va disminuyendo desde el valor inicial, generalmente superior a la temperatura de la cámara, hasta su valor final de almacenamiento. El proceso es complicado, ya que estamos en estado transiente y habría que incluir la variable tiempo en nuestros cálculos.

Se llega a ecuaciones diferenciales bastante complejas. Por ello, es preferible recurrir a simplificaciones que nos facilitan los cálculos, permitiéndonos arribar a soluciones con la necesaria aproximación.

Se comienza por asignar al material a almacenar una geometría sencilla y bien definida (prisma, lámina, cilindro, etc.).

Si se trata de conservar un producto por enfriamiento se hacen los siguientes supuestos:

a) el material ingresa a temperatura uniforme,
b) se lo conservará a temperatura uniforme,
c) la conductividad térmica del producto es constante y uniforme,
d) lo mismo para el calor específico,
e) la densidad del producto no se altera durante el proceso,
f) no hay sublimación ni evaporación apreciable en el producto a la temperatura de la cámara.

En tales condiciones, la cantidad de calor que entrega el producto al enfriarse, dependerá de la temperatura de la cámara, peso, calor específico y temperatura inicial del producto.

$$Q = W \cdot c \cdot (t_f - t_i) \qquad [14]$$

Ejemplo

1 000 kg de carne magra, fresca, de vacuno, a la temperatura de 10°C, son introducidos en una cámara en donde se los enfría a 2°C en 24 h.

Calcular el calor a retirar del producto durante ese tiempo.

De tablas obtenemos el valor del calor específico para el material: 0.75 kcal/kg °C

$$Q = 1\,000 \times 0.75 \times (10 - 2) = 6\,000 \text{ kcal/24 h}$$

Si se trata de congelar un producto, admitiendo que el punto de congelación es un valor fijo y definido, habrá que obtener de tablas el calor de fusión o en su defecto estimarlo.

En general, para congelamiento de productos, se admite que el proceso pasa por tres etapas sucesivas: 1) preenfriamiento del producto desde la temperatura inicial del producto hasta la de congelación; 2o) congelamiento propiamente dicho; 3) enfriado del producto ya congelado hasta el valor de temperatura de conservación.

Las etapas 1 y 3 permiten calcular las cantidades de calor a retirar, como ya hemos visto para enfriamiento, considerando para cada una los valores de calor específico que correspondan (Ec. 14).

El calor necesario para la etapa 2 se calcula con la expresión:

$$Q = W \cdot \lambda$$

siendo λ calor latente de fusión.

Ejemplo

50 kg de pollos ingresan a un enfriador a 4°C para ser congelados y almacenados a −20°C como temperatura final, en 12 h. Calcular la cantidad de calor a extraer en 24 h. (Véase Cuadro 34-II.)

De tablas: c_1, calor específico antes de congelarse, 0.79 kcal/kg°C
c_2, calor específico después de congelarse, 0.37 kcal/kg°C

CUADRO 34.II. ALGUNAS PROPIEDADES DE MATERIALES UTILIZADAS EN CALCULOS DE CONSERVACION POR FRIO

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Tocino	10.0	65					0.50	0.30	29	
Res seca	12.8	65				0.70	0.19	0.16	20	
Res fresca	1.7	87	37.8	6.7	18	0.67	0.75	0.40	98	−0.7
Carne en salmuera	4.4	85	20.6	1.7	24	0.67	0.75	0.40		
Pescado helado	−1.1	85					0.76	0.41	101.0	−2.2
Pescado congelado	−1 7	85								
Cerdo	3.3	85	40	1.7	18	0.67	0.68	0.38	86.5	−2.8
Carnero	1.1	90	37.8	4.4	5	0.75	0.67	0.30	83.5	−1.7
Vísceras	4.4	85	32.2	1.7	18	0.70	0.75	0.42	103	
Pollo fresco	1.7	90	29.4	4.4	5	1.00	0.79	0.37	106	−2.8
Pollo congelado	−17.8	85								
Embutidos	4.4	80	21.1	1.7	2	1.00	0.89	0.56	90	−3.9
Ternera	−1.1	87	37.8	4.4	15	0.75	0.71	0.39	91	−1.7
Manzanas	1.7	87	26 7	0.0	24	0.67	0.89	0.43	122	−1.7
Bananas *	13.3	95	20.0	13.3	12	0.1	0.90		100	−3.3
Uvas	1.7	85	21.1	1.1	20	0.80	0.85	0.59	112	−4.4
Limones	12.8	85	23.9	13.9	20	1.0	0.91	0.49	126	−2.2
Naranjas	4.4	85	23.9	0.0	22	0.70	0.91	0.44	125	−2.2
Duraznos	1.7	85	29.4	1.1	24	0.62	0.91	0.44	128	−1.7
Peras	−1.1	90	21.1	1.1	24	0.90	0.91	0.44	122	−2.8
Tomates verdes	12.8	85	26.7	10.0	34	1.0	0.92	0.46	132	−1.1
Cebollas	4.4	75	21.1	1.1	24	0.80	0.91	0.51	130	−1.1
Espinaca	1.7	95					0.92	0.51	129	−1.1
Zanahorias	4.4	90	21.1	1.1	24	0.80	0.86	0.45	126	−0.6
Lechuga	1.7	90					0.90	0.46	136	−1.1
Melones	2.2	80	26.7	1.1	24	0.90	0.91	0.47	115	−1.7

* Columna I, temperatura de cámara recomendada en °C; columna II, humedad relativa % recomendada; columna III, temperatura inicial de producto en °C; columna IV, temperatura final de producto en °C; columna V, tiempo en horas de enfriamiento desde el valor inicial al final; columna VI, factor de rapidez de enfriamiento; columna VII, calor específico del producto antes de congelar en Btu/lb · °F; columna VIII, calor específico del producto después de congelar en Btu/lb · °F; columna IX, calor latente de fusión en Btu/lb; columna X, temperatura de congelación en °C.

calor latente de congelación, $\lambda = 58.9$ kcal /kg = 106 Btu/lb temperatura de congelación, $-2.8°C$

$Q_1 = W \times c_1 \times (t_c - t_i) = 50 \times 0.79 \times [4 - (-2.8)] = 268$ kcal

$Q_2 = W \cdot \lambda = 50 \times 58.9 = 2\,945$ kcal

$Q_3 = W \times c_2 \times (t_f - t_c) = 50 \times 0.37 \times (-2.8 - 20) = 336.7$ kcal

El calor total: $Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 3\,549.7$ kcal/12 h

y en 24 h $Q_T = 7\,099.4$ kcal/24 h, o sea, 295.81 kcal/h.

C. Factor de Rapidez de Enfriamiento

En el ejemplo anterior hemos supuesto que el enfriamiento se realiza de manera uniforme a lo largo de las 24 h, lo que no es cierto. En un principio, por la mayor diferencia de temperaturas entre el producto y el espacio que lo rodea el ritmo de enfriamiento es mayor que al final del proceso cuando aquella diferencia ya ha disminuido. Por ello podría suceder que el equipo no fuera suficiente para retirar la cantidad de calor inicial si se calculó sobre la base de un enfriamiento uniforme.

Es por ello usual introducir un factor correctivo de la velocidad de enfriamiento que aumentando la cantidad de calor a retirar en el principio de la operación nos pone a cubierto de aquella discrepancia. En las tablas, como la del Cuadro 34.II, pueden consultarse tales factores para materiales diversos y dividir por los mismos a los valores obtenidos según el esquema del problema anterior para obtener un equipo algo más grande que nos permite encarar con un margen de seguridad el proceso de enfriamiento en su etapa inicial.

D. Tiempo de Congelación

El tiempo de congelación puede calcularse recurriendo al uso de números adimensionales según los trabajos de Plank (16) y de Pflung (11).

Los números involucrados son los siguientes:

Número de Biot	$= h \cdot L/k = B_i$
Número de Fourier	$= K \cdot \theta/L^2 = F_0$
Número de Kossovitch	$= \lambda/c \cdot \Delta t = K_0$

siendo:

h, coeficiente de transmisión de calor en la superficie del producto;
L, dimensión característica del producto;
k, conductividad térmica de la sustancia;
K, difusividad térmica del sólido;
θ, tiempo;
λ, calor latente de fusión del sólido;
c, calor específico del producto en el estado congelado;
Δt, diferencia entre el punto de congelación del producto y la temperatura del medio refrigerante.

En los trabajos originales se dan correlaciones del tipo $F_0 = (Bi, K_0)$ y en ellas aparecen constantes características del material a congelar y de la geometría y embalaje del mismo (11, 15, 16, 17, 18).

En todos los casos se ha recurrido a modelos simplificados del sistema, pero la aproximación lograda es en general satisfactoria.

E. Calor Originado en la Respiración Celular

Este calor, calor metabólico, se produce en los tejidos vivos de vegetales y frutos, y puede calcularse para cada tipo de producto en base a la utilización de tablas que contienen los calores metabólicos a distintas temperaturas, en kcal/ton h.

Por ejemplo:

	0°C	5°C	15°C
Patatas	7.56	14.6	26
Manzanas	8.32	14.6	57.5
Naranjas	8.10	15.5	60.3
Lechugas	120.00	168.0	478.0

Nomenclatura de Refrigeración

Bi = número de Biot
c = calor específico
C = conductancia
C_t = conductancia total
F_0 = número de Fourier
h = coeficiente pelicular de transferencia
H = entalpía
k = conductividad térmica
K = difusividad térmica de sólido
K_0 = número de Kossovitch
L = dimensión característica
p = presión; presión de vapor
Q = calor
R = resistencia
R_t = resistencia total
S = entropía
t, T = temperatura

U = coeficiente total de transferencia de calor
v = volumen específico
W = trabajo; masa de producto
β = rendimiento de una instalación frigorífica
β_c = coeficiente de eficiencia respecto del ciclo de Carnot
β_T = coeficiente de eficiencia respecto de un ciclo de compresión ideal
η_s = rendimiento de una compresión isoentrópica
η_v = rendimiento volumétrico de una compresión
λ = calor latente de fusión
θ = tiempo

BIBLIOGRAFIA

1. J. Perry, *Chemical Engineer's Handbook*, Ed. McGraw-Hill Co., N. Y., 3a. Ed., (1950).
2. M. Zellhoefer, *Refrig. Eng.*, 33, 317 (1937).
3. A. D. Williams, *Ibid.*, 31, 36 (1936).
4. J. Glazebrook, *Refrigeration Dictionary of Applied Physics*, McMillan Ed, Londres, (1921).
5. R. J. Dosat, *Principles of Refrigeration*, Ed., Wiley & Sons, Nueva York, (1969).
6. R. J. C. Harris, *Biological Applications of Freezing and Drying*, Blackwell, Oxford, (1960).
7. N. R. Sparks, *Mecchanical Refrigeration*, McGraw-Hill, Nueva York, (1959).
8. Gane y Shrimpton, *Cooling and Freezing of Various Foods, Chem. Ind.*, 78, 106 (1955).
9. Gane y Shrimpton, *J. Refrig.*, 4, 32 (1961).
10. R. Hamm, Meat Storage, *Adv. Food Res.*, 10, 356 (1960).
11. Varios autores *Chilling and Freezing of Foods, Recent Advances in Food Science*, Vol. I y II, Butterworths Ed., Londres, (1952).
12. G. C. Eddie, *J. Refrig.*, 1, 124 (1958).
13. D. L. Nico, *Cooling of Slabs of Material, J. Sci. Food Agr.*, 2, 78 (1958).
14. O. Fennema y W. D. Powrie, *Fundamentals of Low Temperature Food Preservation, Advances in Food Research*, 13, 220 (1954).
15. H. S. Carslaw y J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids, Ed. University of Oxford*, Oxford, (1959).
16. R. Plank, *Zeitschrift für die gesamte Kälte-Industrie*, H., 6, 109 (1913); H., 4, 39 (1932); R., 3, 10 (1941).
17. J. Nagaoña, S. Tajaki y S. Hotani *Proceedings of the 9th International Congress of Refrigeration*, Vol II, 4-105, (1955).
18. F. L. Levy, *J. Refrig.*, 1, 55 (1958).
19. *The Bulletin of the International Institute of Refrigeration*, (1952).
20. J. Lorentzen, *Volumetric Efficiency and Compression Efficiency of Refrigeration Compressors*, Tesis doctoral, Fiskeridirektoratet, Bergen, Noruega, (1949).
21. B. J. Luyet y M. Gehenio, *Life and Death at Low Temperatures*, Biodynamica-Normandy, Missouri, USA.
22. H. T. Meryman, Science, 124, 515, (1956).
23. B. J. Luyet *Biodynamica*, 7, 25 (1951).
24. H. T. Meryman, *Physiological Reviews*, 37, 233 (1957).
25. J. E. Lovelock, *Proc. Roy, Soc. B.*, 147, 427 (1957).
26. C. Polge, *Ibid.* 147, 498 (1957).
27. Hughes y N. C. Jones, *Ibid*, 147, 476 (1957).
28. A. S. Parkes, *Recent Research in Freezing and Drying*, Blackwell Pub. Oxford, (1960).
29. L. R. Rey, *Bull. Inst. Int. du Froid*, 37, 1115 (1957).
30. P. Mazur, *L. Gen. Phys.*, 39, 869 (1957).
31. A. U. Smith, *Biological Applications of Freezing and Drying*, Harris, Ac. Press Inc., Nueva York.
32. J. L. Stephenson, *Bull. Math. Biophys.*, 16, 23 (1954).

Capítulo 35

Esterilización

ZENON M. LUGONES
Y
ZENON R. LUGONES

35.1. INTRODUCCION HISTORICA Y DEFINICIONES

Es interesante conocer los aspectos más importantes de la historia de la esterilización, sobre todo hasta su intersección con la de la Bacteriología.

La purificación de ambientes, la conservación de alimentos, el culto de los muertos, la defensa contra la peste, significaron el empleo de un conjunto de medidas empíricas, conocidas por lo menos desde los egipcios, entre las cuales se mezclan los ritos religiosos con recursos tales como el empleo del fuego, las fumigaciones, sobre todo las producidas por la combustión de plantas aromáticas, resinosas y de las resinas mismas. Indudablemente que entre esas medidas, una selección natural llevó al empleo de desinfectantes químicos, como los alquitranes, el azufre, el salado, el vino, el vinagre. Los persas guardaban el agua en recipientes de cobre pulido.

El primer código sanitario que establece medidas concretas para prevenir infecciones, conservar los ambientes y los alimentos, está representado en los libros de Moisés (1450 a. de J.C.) Si bien la teoría de la generación espontánea dominó el pensamiento de los filósofos griegos, Hipócrates (460-370 a. de J.C.) reconoció la importancia del agua hervida para lavar las heridas y la limpieza de las manos del operador. Se menciona también que Alejandro el Grande hacía hervir el agua de consumo en sus campañas, a instancias de Aristóteles.

Una cronología resumida de los acontecimientos importantes vinculados con la esterilización es la siguiente:

1680—*Denis Papin,* colaborador de Robert Boyle, inventa el digestor, marmita que lleva su nombre. Introduce la válvula de seguridad.

1683—*Antonio Leeuwenhoek* inicia la observación directa de las bacterias.

1712—*Robinson* recomienda el uso de sustancias antisépticas para evitar las putrefacciones. Es el primero que menciona el término antiséptico.

1765—*Spallanzani* inicia su larga polémica en contra de la generación espontánea. Demuestra que la ebullición en recipiente cerrado evita la reproducción de gérmenes.

1847—Comienza en Francia e Inglaterra el periodo considerado como la revolución quirúrgica del siglo XIX. Se hierven los hilos de sutura.

1854—*Schroeder y von Dusch* emplean la marmita de Papin con presiones de 17-75 lb/plg² para esterilizar con vapor.

1860—*Luis Pasteur,* trabaja sobre causas bacterianas de las fermentaciones. Publicaciones que demuestran la inexistencia de la generación espontánea.

1867—Aparece el primer artículo de *Lister* sobre el sistema antiséptico y se menciona la preparación del catgut antiséptico.

1876—*Bastian,* demuestra la influencia del cambio de reacción en un medio de cultivo y determina demostraciones más correctas por parte de Pasteur.

1877—*Tyndall* establece el concepto de diversas formas de resistencia al calor por evolución de los microorganismos. Esterilización fraccionada.

1878—*Luis Pasteur* presenta su célebre trabajo a la Academia de Ciencias, con las condiciones para lograr la esterilidad.

1880—*Charles Chamberland.* Construcción de su autoclave, modificado y empleado por Koch en bacteriología.

1881—*Koch y Wolffhügel* establecen diferencias entre calor húmedo y seco. Condiciones de temperatura y tiempo. Colaboran también *Gaffky y Löeffler.*

1885—*Schimmelbusch* aplica el vapor a presión para esterilizar tejidos de uso quirúrgico.

1885—*Konrich* comienza sus investigaciones sobre la influencia del aire en la esterilización por vapor. Publica trabajos hasta 1920, 1931 y 1934.

1888—Aparecen en Estados Unidos compañías productoras de autoclaves: Sprague Schuyler Co. y Kny-Scherrer Co. introducen el cierre central.

1900

1915—Empleo del inyector de vapor para hacer vacío parcial.

1915—Introducción del accesorio denominado trampa de vapor, para evacuar el agua de condensación.
Se establece la posibilidad de aprovechar la diferencia de densidad entre el aire y vapor para desplazarlo por gravedad, sobre todo en la esterilización de textiles y vestimentas.

1937—*Savage* estudia las condiciones físicas de la realización vapor/aire y en 1944 establece condiciones precisas para lograr esterilizaciones rigurosas de textiles.

1945—*Rahn* establece las bases para el tratamiento de la cinética de la esterilización.

DEFINICIONES

Consideramos de interés fijar el alcance de algunos términos vinculados al tema en desarrollo.

Esterilización: Es el conjunto de operaciones destinadas a eliminar o matar todas las formas de seres vivientes contenidas en un objeto o sustancia. La Farmacopea Argentina V Ed. enumera y define los procedimientos por acción directa de la llama, por acción indirecta de la llama (con estufas de calor seco), vapor de agua a presión superior a la normal, acción directa del agua o su vapor saturado a temperaturas no superiores a 100°C, por calentamiento repetido (*tyndalización*) y otros.

Conservación: Es la acción de preservar un objeto o sustancia de cualquier alteración. Conservación física o química.

Conservador: Sustancia que previene el desarrollo y multiplicación de gérmenes en un medio. Es análogo a *bacteriostático.*

Desinfección: Acción de hacer un objeto incapaz de infectar, suprimiendo gérmenes patógenos(Semmelweiss).

Desinfectante: Agente químico con actividad germicida sobre microorganismos patógenos. La actividad no siempre se extiende a las formas esporuladas.

Germicida: Sustancia capaz de matar las formas vegetativas de gérmenes.

Bactericida: Tiene igual significación, pero referido específicamente a las bacterias.

Bacteriostático: Sustancia que previene la multiplicación y crecimiento de bacterias.

Antiséptico: Sustancia con actividad bacteriostática.

Asepsia: Conjunto de medidas destinadas a impedir toda contaminación bacteriana.

Antisepsia: Aplicación de sustancias antimicrobianas o antisépticos al tratamiento o profilaxis de una infección local.

Pasteurización: Procedimiento de esterilización de eficacia limitada, por calentamiento del material a una temperatura definida, generalmente vecina a los 70°C.

Tyndalización: También designada como procedimiento por calentamiento fraccionado, por lo común se practica calentando tres veces durante una h a 70°C, dejando 24 h de intervalo. Se funda en la mayor sensibilidad al calor de las formas vegetativas, permitiendo en cada periodo que los esporos se transformen en ellas.

35.2. ESTERILIZACION POR EL CALOR

La esterilización por el calor, siempre que su aplicación no afecte la resistencia o estabilidad de los materiales, es el sistema que más conviene aplicar, por ser el que resulta no sólo más eficaz y seguro, sino que ha sido el mejor estudiado y está dotado de equipos adecuados a todas las situaciones que se pueden presentar en la práctica.

Para su aplicación correcta se requiere un conocimiento básico de esta energía, sus formas, transmisión y aplicación.

También es necesario conocer el comportamiento de los microorganismos frente a las diversas formas de aplicación del calor y los grados de resistencia variable que esos gérmenes pueden presentar.

El conocimiento de la cinética de esterilización puede proporcionar una idea clara del grado de eficacia que se puede alcanzar en la esterilización por calor. Su tratamiento lo hacemos dentro de este título, no obstante ser de aplicación a los otros sistemas de esterilización, para facilitar su desarrollo y comprensión.

El calor es una forma de energía capaz de ser transferida de un sistema a otro cuando existe una diferencia de temperatura. La temperatura, por lo tanto, marca el nivel de la energía interna del sistema y la transferencia de calor está determinada por esa diferencia, la naturaleza de los cuerpos y el medio en que se transmite. El calor puede ser transferido por tres mecanismos: conducción, convección y radiación.

Conducción. Es el mecanismo típico de transferencia de los cuerpos sólidos y se produce sin transferencia de materia. También se le denomina transmisión molecular, ya que se funda en la transferencia de la energía cinética de una molécula a su vecina. La ley de Fourier establece que el flujo de calor (dQ) en función del tiempo ($d\theta$) a través de una pared, es proporcional a la diferencia de temperatura (Δt), a la superficie de transferencia (A), al coeficiente de transmisión específico (K) e inversamente proporcional al espesor de la pared (e) (Fig. 35.1);

$$\frac{dQ}{d\theta} = \frac{KA\Delta t}{e}$$

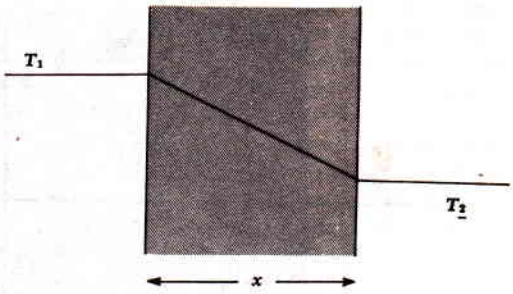


FIG. 35.1. Flujo de calor por conducción a través de una pared.

Convección. Es el mecanismo de transferencia de calor característico de los fluidos y se produce principalmente por el cambio de densidad que determina la presencia de un foco calorífico, cuando el calor pasa de un sólido caliente a un fluido, o de dos fluidos entre sí. El fenómeno es complejo: hay, aparte de la cesión de energía cinética de las moléculas, un intercambio de materia entre sustancias que se encuentran a temperaturas y densidades distintas. Sus leyes, estudiadas por Newton, establecen que la cantidad de calor transmitido (Q) entre un cuerpo y el ambiente que lo rodea, es proporcional a su superficie (A), al tiempo (θ), a la diferencia de temperatura entre el cuerpo y el ambiente y a un coeficiente de convección (h), que depende de la superficie (A), de la naturaleza del fluido y de su estado de movimiento.

$$\frac{Q}{\theta} = hA\Delta t$$

Si $A = 1$ m², $\theta = 1$ h y $\Delta t = 1$ °C, $Q = h$, el coeficiente de convección está definido por el número de calorías que cede 1 m² de superficie de pared en 1 h, cuando la diferencia de temperatura es de 1 °C. Es oportuno señalar que el coeficiente de convección es mucho más elevado entre la pared y el agua que entre la pared y los gases de combustión o el aire que la rodea: para gases, $h = 16 - 40$; para agua sin movimiento, 1 500; para agua agitada, 5 000 y para agua con agitación enérgica, 10 000.

Para fijar la idea y completarla, es conveniente considerar el mecanismo de transferencia en una pared que separa dos fluidos, por ejemplo, el tubo de una caldera o la cámara doble de una autoclave.

En la Fig. 35.2 se debe tener en cuenta que el sistema de convección completo está

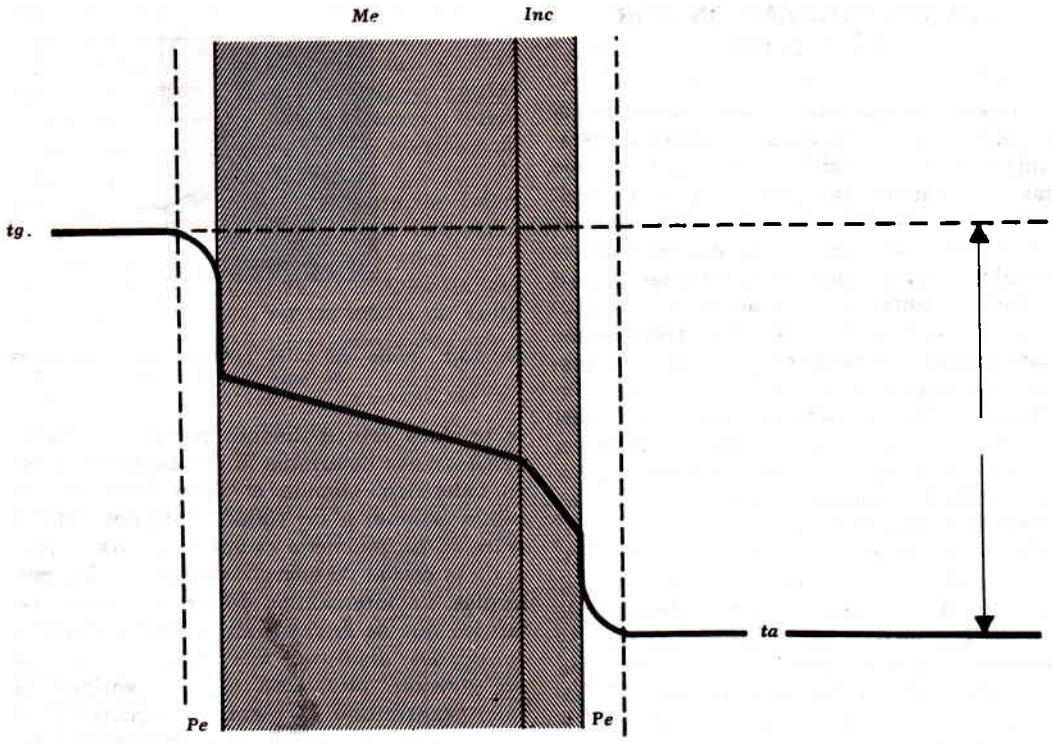


FIG. 35.2. Flujo de calor por convección a través de una pared; t_g, temperatura de los gases; *Me*, pared metálica; *Inc*, pared formada por incrustación; t_a, temperatura del agua; *Pe*, película estacionaria.

representado por la pared metálica, que por una parte recibe el aporte calórico de los gases en combustión (t_g), que llegan por convección libre con un movimiento turbulento (N_{Re} mayor a 6 000) para pasar luego a un movimiento de menor velocidad y entrar finalmente a un movimiento laminar en el espesor de una película adherida a la pared, con un N_{Re} menor a 2 000. Se puede seguir en el esquema el aumento de la resistencia a la transmisión del calor, que a su vez se produce por conducción directa entre una cara y otra de la pared metálica, para pasar a la zona donde el tubo está en contacto con el agua, repitiendo en forma invertida el fenómeno total de transferencia, es decir, una película con movimiento laminar, una zona de transición y finalmente una zona de convección libre con movimiento turbulento y un N_{Re} mayor a 6 000.

Recordamos que el número de Reynolds (N_{Re}) está representado por la ecuación que vincula el diámetro de la cañería, la velocidad de flujo, la densidad del fluido y su viscosidad, de acuerdo con la siguiente fórmula y que sirve para apreciar por cálculo el carácter de laminar o turbulento de un flujo:

$$N_{Re} = DV\rho/\mu$$

siendo,

D = diámetro
V = velocidad del líquido
ρ = densidad del líquido
μ = viscosidad del líquido

Radiación. Esta transferencia se hace bajo la forma de ondas electromagnéticas. Ubicadas sobre un rango de longitudes de onda del espectro visible y designada corrientemente como radiaciones infrarrojas, se extienden desde 1μ para el infrarrojo próximo hasta los 100μ para el infrarrojo lejano.

Todo cuerpo, con diversa intensidad de acuerdo con su temperatura, pero en todos los casos por encima del cero absoluto, emite energía radiante que se transmite en línea recta con la velocidad de la luz y, como ésta,

sigue las leyes de la reflección. Cuando es absorbida por otro cuerpo, la energía radiante se transforma en calor.

La fracción de radiación que es absorbida por un cuerpo constituye una característica del mismo y en el caso de que no refleje ninguna fracción de energía, su capacidad de absorción será igual a la unidad y lo define como un cuerpo negro. El cuerpo negro ideal es aquel que no refleja nada de la energía radiante que incide sobre él. A los efectos prácticos las superficies mate oscuras se aproximan al cuerpo negro teórico, mientras que las superficies pulidas, sobre todo metálicas y las de color blanco reflejan muchas radiaciones. Sin embargo, en un espacio cerrado, por ejemplo, en el interior de un horno cuya temperatura se pueda considerar uniforme, todas las sustancias pueden ser consideradas como cuerpos negros, cualquiera que sea su naturaleza.

La ley fundamental que gobierna la transferencia de calor por radiación es la de Stefan-Boltzmann:

$$q = \sigma A T^4, \text{ siendo}$$

q = capacidad emisiva del cuerpo negro
σ = constante de Stefan-Boltzmann
A = área radiante
T = temperatura absoluta

La emisión de energía radiante no es distribuida en forma homogénea en la banda infrarroja, sino que hay un pico máximo de intensidad en las diversas longitudes de onda, cuya posición también depende de la temperatura. La ley de Wien establece que la longitud de onda que corresponde a ese pico es inversamente proporcional a la temperatura absoluta y que la intensidad de la radiación en ese pico es proporcional a la quinta potencia de la temperatura absoluta. Si se representa de manera gráfica la intensidad de la radiación con respecto a las longitudes de onda, se obtienen curvas como las representadas en la Fig. 35.3.

Es importante tener en cuenta el comportamiento de los gases con respecto a la transferencia de calor por radiación, porque mientras un cuerpo libera energía radiante sobre un rango continuo de longitudes de onda, los gases calientes emiten energía en bandas dentro de longitudes de onda definidas.

En el empleo práctico del calentamiento por radiaciones, de escasa aplicación en esterilización, pero útil en otras operaciones farmacéuticas, se debe tener en cuenta que el efecto calorífico depende de la intensidad de la radiación, pero también de la capacidad de absorción del cuerpo o sustancia que se quiere calentar sobre todo por su color y la naturaleza de su superficie.

Con respecto a los gases, se debe recordar que son transparentes a las radiaciones y que a las temperaturas ordinarias, su pérdida de calor por radiación es pequeña, pero a temperaturas elevadas, en función de la ley de Stefan-Boltzmann esa capacidad de transferencia alcanza una proporción elevada.

Más información sobre los mecanismos de transmisión del calor se hallará en el Cap. 18, Producción y Transmisión del Calor.

A. Cinética de la Esterilización por el Calor

La aplicación de la teoría de cinética química a la esterilización ha dado resultados positivos tanto para una comprensión más profunda del problema como para su desarrollo industrial. Por otra parte, la teoría también es aplicable a la esterilización por agentes químicos y por radiaciones, conside-

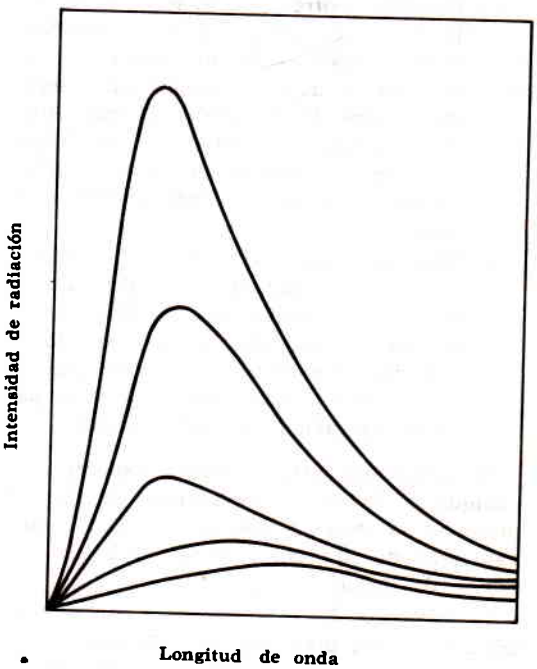


FIG. 35.3. Curvas típicas que muestran los picos de longitud de onda variando con la temperatura.

rando en cada caso los factores involucrados en la reacción que determina la muerte microbiana.

Consideramos muy didáctico el desarrollo de este aspecto de la esterilización realizado por Richards (58), por lo que lo seguimos, aunque sin la consideración de los elementos de cinética química que le sirven de introducción, a pesar de que también están redactados de una manera que facilita la comprensión del aspecto biológico-químico del problema. También se han consultado las obras de Ball y Olson (59) y Cheftel y Thomas (60).

La muerte de un microorganismo por la aplicación de calor es la resultante de alguna reacción química, que posiblemente ocurre en un solo punto del organismo y tal vez involucrando sólo una o dos moléculas complejas. La destrucción de estas moléculas complejas por el calor es posible que ocurra por los siguientes mecanismos:

1) Activación directa de la molécula por energía calórica, seguida por rotura de enlaces químicos internos sin la intervención de otras moléculas. Estudios de cinética de reacción química muestran que reacciones de este tipo son de primer orden.
2) Reacción entre una molécula compleja de microorganismos y el oxígeno. Esta reacción se ha propuesto para la destrucción de esporos por calor seco. Reacciones de exidación de este tipo, en presencia de gran exceso de oxígeno, son típicamente de primer orden aunque son por lo menos bimoleculares.
3) Reacción entre una molécula compleja y agua caliente o vapor. Como en el caso anterior, uno de los reaccionantes está en gran exceso, siendo la reacción bimolecular, pero de primer orden. Este mecanismo se postula para esterilización por vapor húmedo.

Si aceptamos esto, podemos esperar que cualquiera de estos mecanismos en que se produzca la esterilización por el calor estará caracterizada aproximadamente por una cinética de primer orden.

Si llamamos N_0 al número de microorganismos viables presentes inicialmente, N al número que permanece variable a un tiempo t y N' al número que ha muerto luego de un tiempo t a temperatura constante, por analogía con la ecuación general para reacciones de primer orden tenemos que la velocidad de reacción estará dada por la ecuación:

$$-\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

Reemplazando:

$$-\frac{dN}{dt} = k(N_0 - N') = kN$$

Integrando:

$$kt = \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \text{ o } \ln\frac{N}{N_0} = -kt$$

$\frac{N}{N_0}$ representa la fracción de microorganismos viables que sobreviven luego de un tratamiento por calor a temperatura constante, por un tiempo t, y k es una constante que depende de la temperatura.

Representando gráficamente :

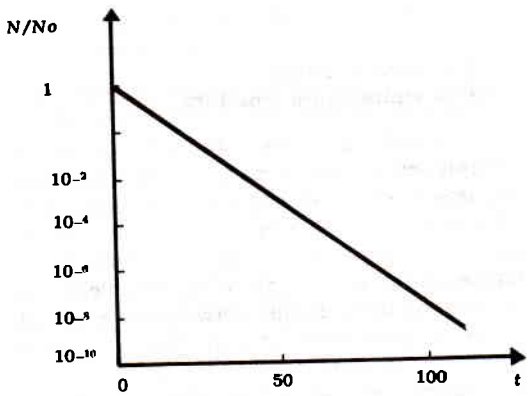


FIG. 35.4. Fracción de microorganismos viables que sobreviven luego de un tratamiento a temperatura constante durante un tiempo t (representación idealizada). N_0, microorganismos vivos inicialmente; N, número de microorganismos que se mantienen vivos luego de un tiempo t.

La Fig. 35.4. indudablemente está idealizada pues sólo podría darse a temperaturas muy altas. En la práctica un periodo corto denominado fase no logarítmica aparecerá en la línea de supervivencia seguida por una porción logarítmica recta. Esto es debido al "calor de activación" de las esporas, siendo éstas activadas para crecer y reproducirse por la acción del calor y la humedad.

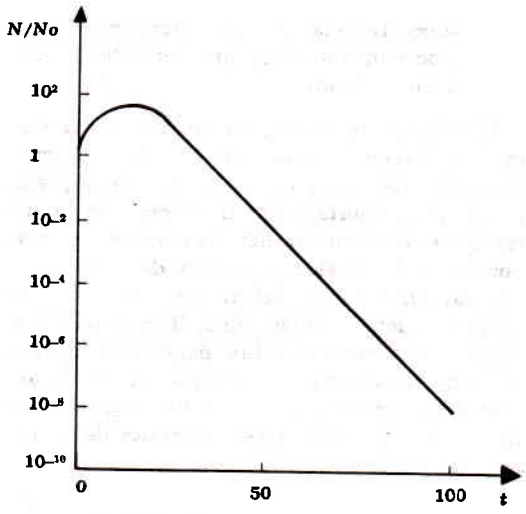


Fig. 35.5. Mortalidad a temperaturas relativamente bajas (58). (De Introduction to Industrial Sterilization *por J. W. Richards. Reproducido con autorización de Academic Press Inc. (London) Ltd., copyright 1968.*)

Algunas veces, el grado de activación, en particular a temperaturas relativamente bajas, excederá de modo temporal al efecto de muerte y el gráfico aparecerá como en la Fig. 35.5.

Durante el incremento inicial en el recuento, el número de organismos presentes aumenta con rapidez pues los microorganismos han sido sometidos a una dosis subletal de calor. Pasado el pico de aumento de población, la velocidad de muerte es mayor hasta hacerse logarítmica.

A veces, el grado de atenuación por el calor al comienzo del tratamiento térmico puede igualar o ser un poco menor que el grado de muerte. En estos casos, se obtienen curvas como las de las Figs. 35.6 y 35.7.

El efecto de la temperatura sobre la constante (velocidad de muerte térmica) es el que podemos ya esperar en base a nuestras consideraciones de cinética de primer orden. La forma integrada de la ecuación de Arrhenius es

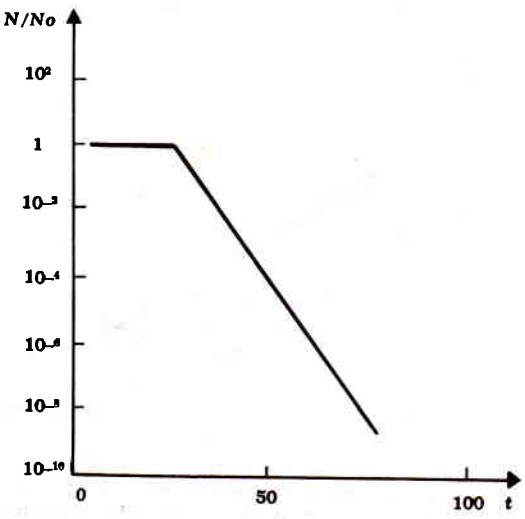
$$\ln k = C - \frac{E}{RT},$$

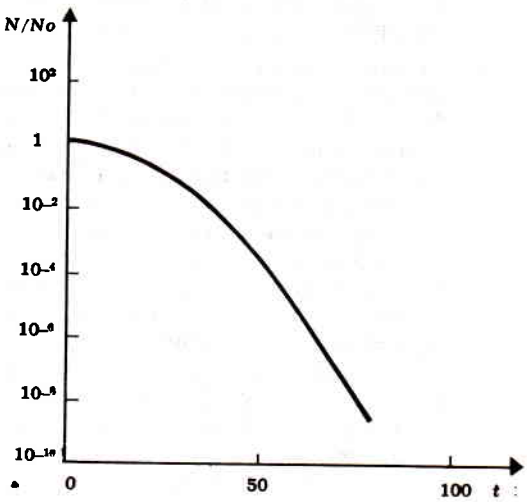
siendo,

R = constante general de los gases
T = temperatura absoluta
E = energía de activación
C = constante

Para cada temperatura dada podemos obtener un valor de k. Si estos valores para varias temperaturas son graficados como ln k en función de $1/T$ se obtendrá una línea recta de la ecuación de Arrhenius, siendo la pendiente de ésta $-E/R$, de la cual se puede calcular la energía de activación y la ordenada al origen nos dará el valor de C.

Estas dos constantes (la de activación y la de Arrhenius) caracterizan efectivamente la destrucción térmica de un microorganis-





Figs. 35.6 y 35.7. Curvas de mortalidad con relación al tratamiento térmico aplicado (58). (De Introduction to Industrial Sterilizatior *por J. W. Richards. Reproducido con autorización de Academic Press Inc. (London) Ltd., copyright 1968.*)

mo dado bajo las condiciones del ensayo de modo que, usando la ecuación de Arrhenius y la de velocidad, podemos calcular el tiempo requerido para cualquier reducción fraccional de la población a una temperatura dada.

Otra aclaración debe hacerse en este punto. La ecuación no admite que el número de microorganismos (N) descienda a cero, ya que para eso t debiera ser infinito.

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt$$

a. *Curvas de Resistencia Térmica*

Se puede definir la temperatura letal como la menor temperatura con la que se llega a causar la inhibición de la flora microscópica presente en un producto de procedencia natural. Puede determinarse en el laboratorio en condiciones bien definidas, para cada microorganismo, pero debe tenerse en cuenta que la destrucción de los microorganismos por el calor no se produce en forma instantánea, existiendo una relación temperatura-tiempo-condiciones generales del producto a esterilizar (pH, sustancias protectoras, grado de contaminación, textura, etc.). Según este criterio los microorganismos pueden clasificarse en dos grandes grupos sobre la base de su resistencia al calor:

1) Células vegetativas, mohos y levaduras, cuya resistencia térmica es relativamente pequeña, bastando por regla general una exposición a 80°C durante un minuto para su destrucción.
2) Bacterias esporuladas, capaces de sobrevivir al ser sometidas a temperaturas de 100°C y mayores durante tiempos relativamente largos. De aquí que no pueda hablarse de temperatura letal en un sentido absoluto, sino en todo caso, de una relación temperatura-tiempo, que regiría la resistencia de cada uno o conjunto de microorganismos en condiciones prefijadas. Por estas razones, la investigación del conocimiento de la esterilización está basada en determinar la resistencia al calor de cultivos conocidos en diferentes concentraciones y medios, variando simultáneamente los tiempos y temperaturas de trabajo, de forma de llegar a obtener curvas características que permitan conocer por extrapolación las condiciones de supervivencia de un determinado microorganismo ante un tratamiento térmico definido.

El trazado de las curvas de resistencia térmica se efectúa obteniendo primero los gráficos de supervivencia, en los que se expresa la razón de mortalidad en función de la intensidad y duración del tratamiento y responden a la clásica ecuación de tipo exponencial en función del tiempo, que se vio antes en detalle (Figs. 35.5, 35.6 y 35.7), y cuya representación sobre papel semilogarítmico da lugar a curvas sensiblemente rectas. Con estas consideraciones se han logrado formular las siguientes leyes generales de la esterilización.

b. *Leyes Generales de la Destrucción de los Microorganismos por el Calor*

Primera ley. Para una temperatura dada, el número de gérmenes o esporos sobrevivientes al tratamiento térmico decrece en forma exponencial en función del tiempo de aplicación del tratamiento.

Este decrecimiento representa la destrucción de microorganismos y la curva responde a la ecuación $N = N_0 e^{-kt}$ siendo N_0 el número inicial de microorganismos.

Las curvas que representan gráficamente esta ley son las llamadas curvas de supervivencia e indican la mortalidad en función de la intensidad y duración del tratamiento térmico (Figs. 35.8 y 35.9).

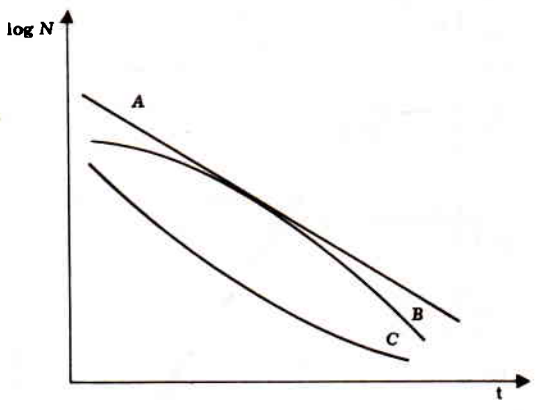


FIG. 35.8. Primera ley de destrucción de microorganismos por el calor. Curva de supervivencia. A, curva teórica; B y C, curvas reales (58). (De Introduction to Industrial Sterilization *por J. W. Richards. Reproducido con autorización de Academic Press Inc. (London) Ltd., copyright 1968.*)

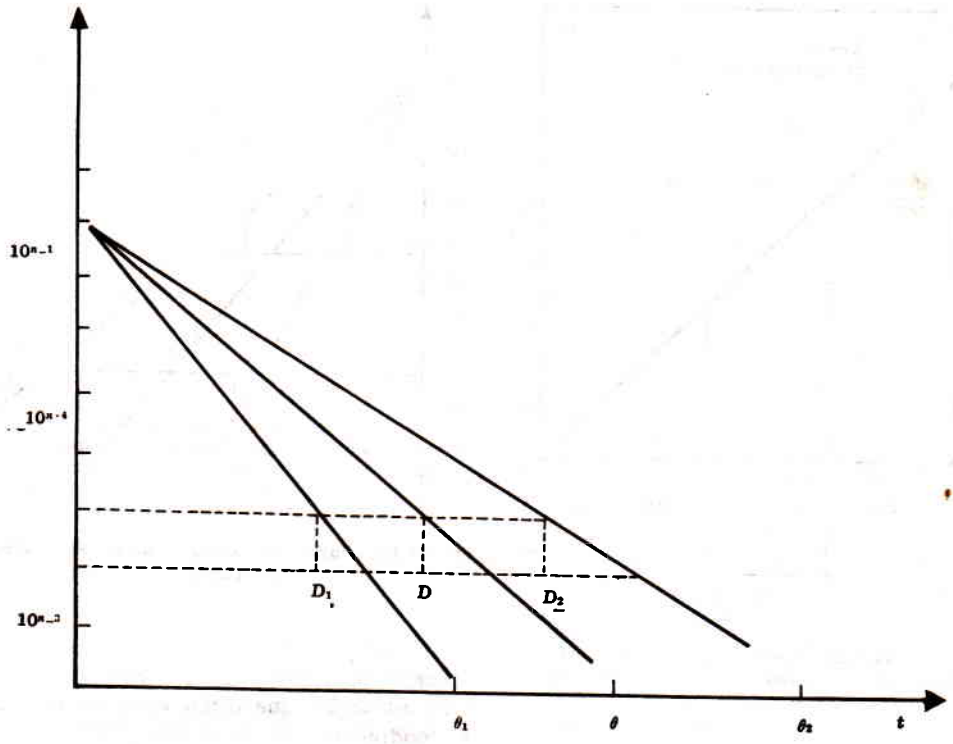


FIG. 35.9. Primera ley de destrucción de microorganismos por el calor. Curva de supervivencia (58)
$D_1 < D < D_2$ = tiempo necesario para reducir una población microbiana a la décima parte de su valor inicial;

$\theta_1 > \theta > \theta_2$ = temperatura de esterilización.

(De Introduction to Industrial Sterilization por J. W. *Richards. Reproducido con autorización de Academic Press Inc. (London) Ltd., copyright 1968.*)

Cuando el número de microorganismos sobrevivientes tiene un valor que equivale al 10% del inicial:

$$k = \frac{2.3}{t} \log \frac{N_o}{0.1N_o} = \frac{2.3}{t} \log 10 = \frac{2.3}{t}$$

$$\therefore\ k = \frac{2.3}{t}$$

donde t = tiempo de reducción decimal y representa el tiempo necesario para disminuir en un 90% la población microbiana inicial. Comúnmente a ese tiempo se le denomina D y su valor depende del tipo de microorganismo, del medio en que se halla y de la temperatura del tratamiento. Por regla general, cuando se representan los valores de D en función de la temperatura sobre escala semilogarítmica, puede confirmarse que guardan una relación lineal y en todo caso ésta es independiente del número inicial de microorganismos (condición para reacciones de primer orden), (Figs. 35.10 y 35.11). Por lo

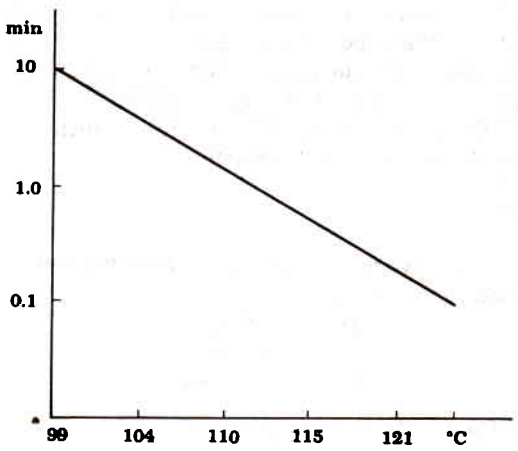


FIG. 35.10. Relación tiempo/temperatura, expresión de D.

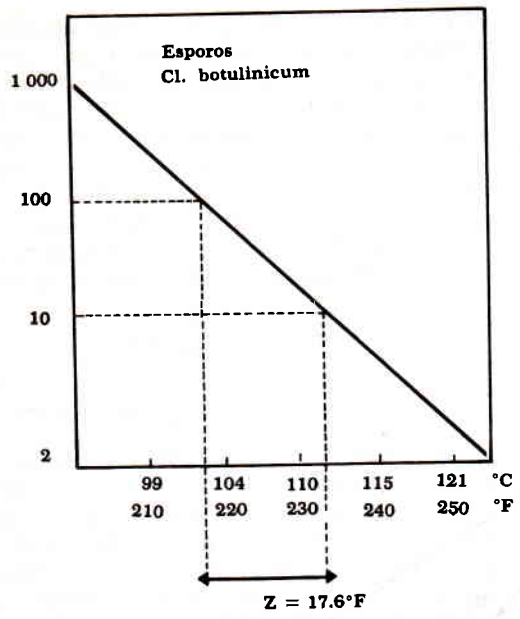


FIG. 35.11. Tiempo necesario para la destrucción de las esporas de un cultivo en la proporción estándar 6×10^{10}.

expresado, la última ecuación se suele representar:

$$k = \frac{2.3}{D} \text{ o también } D = \frac{2.3}{k}$$

Se pueden construir entonces para un mismo germen varias curvas variando la temperatura. Si ésta (A) crece, el valor de D se hace cada vez menor. Así, para $A_1 > A_2 > A_3$ $\therefore$ $D_{A1} < D_{A2} < D_{A3}$ (Fig. 35.12).

La primera ley puede considerarse entonces definida por el parámetro D, que es el tiempo necesario para reducir una población microbiana a 1/10 del valor inicial, es decir, el tiempo que mata 90% de los gérmenes y se obtiene experimentalmente.

Ejemplo:

Para levaduras y formas vegetativas bacterianas:

$D_{65°} = 3\,5$ seg
$D_{70°} = 3.5$ seg
$D_{75°} = 0.35$ seg

Para *Clostridium botulinicum*:

$D_{110°} = 150$ seg
$D_{120°} = 15$ seg

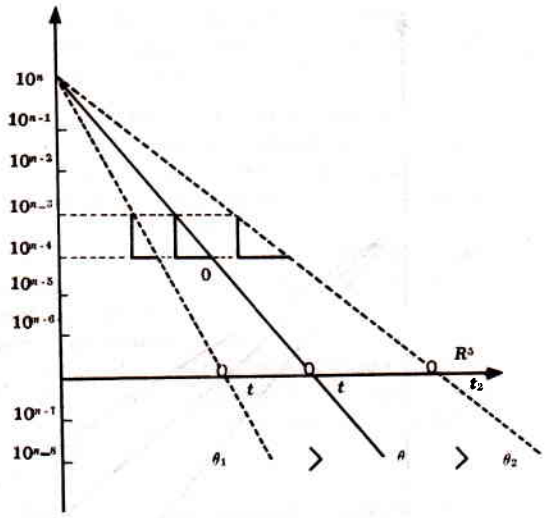


FIG. 35.12. Curva de supervivencia. Parámetro D (29).

Si representamos por N_0 el número de microorganismos vivos en el tiempo t_0 y N_1 al número de los que están vivos en el tiempo t_1, tendremos

$$\log N_1 = \log N_0 - \frac{t_1 - t_0}{D} \quad \therefore$$

$$D = \frac{t_1 - t_0}{\log N_0 - \log N_1}$$

Concepto de reducción decimal:

Como la esterilidad es un valor teóricamente indeterminado, es cómodo introducir en el razonamiento el artificio de reducción decimal. Nosotros diremos que una población microbiana será reducida a la enésima reducción decimal (Rn) cuando el número de gérmenes vivos que la compone pase, por medio del tratamiento térmico, de N_0 a N_1 tal que $N_1 = N_0 - 10^{-n}$. Esto puede llevarse a cabo por medio de una infinidad de tratamientos térmicos ($\neq$ temp.) que son representados en el gráfico (Fig. 35.13) por la línea recta TRT_5 tomando como ejemplo la quinta reducción decimal (R 5) que disminuirá los gérmenes vivos a un valor de 10^{n-5}. Consideraremos tres tratamientos:

A la temperatura θ_1 = tiempo t_1
A la temperatura θ_2 = tiempo t
A la temperatura θ_2 = tiempo t_2

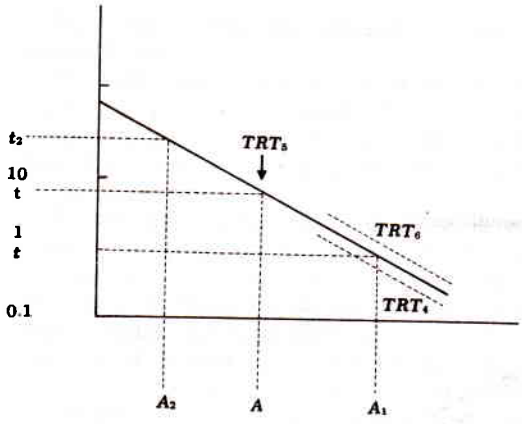


FIG. 35.13. Recta que relaciona con diferentes tratamientos térmicos, la temperatura con el tiempo de reducción microbiana. Temperatura A_1 — tiempo t_1 temperatura A — tiempo t, temperatura A_2 — tiempo t_2.

Donde:

$$t_1 = 5 \times D\theta_1$$
$$t = 5 \times D\theta$$
$$t_2 = 5 \times D\theta_2$$

Como hay un *TRT* (Temperatura-Reducción-Tiempo) para cada grado de reducción decimal, habrá una serie de rectas que se expresan en la Fig. 35.13. La curva representativa es la "Thermal Reduction Time Curve" que nos conduce a la:

Segunda ley de destrucción de microorganismos por el calor: Para una misma reducción de una población microbiana dada, la duración del tratamiento térmico decrece en forma exponencial en función de la elevación de la temperatura.

Todas las *TRT* son definidas por el parámetro Z, que es la elevación de temperatura que reduce la duración del tratamiento a 1/10 de su valor.

Para el caso de la reducción a la quinta decimal tomada como ejemplo, si t = tiempo de tratamiento a la temperatura θ podemos escribir la relación t_1 = tiempo para temperatura θ_1, $\log t_1 = \log t - \dfrac{\theta_1 - \theta}{Z}$

$$Z = \frac{\theta_1 - \theta}{\log \dfrac{t}{t_1}} = \frac{\theta_1 - \theta}{\log \dfrac{D_A}{D_{A_1}}} \quad \text{pues } t = 5\,D_A$$

$$t_1 = 5D_{A_1}$$

El parámetro Z es constante para una población determinada e independiente de la reducción decimal considerada.

Para levaduras, mohos y formas vegetativas bacterianas Z = 5°C. Para esporos de bacilos y clostridium, Z = 10°C.

Las isotermas de tratamiento térmico aplicadas a los productos alimentarios se fijan arbitrariamente, pero son productos de observaciones prácticas sobre la reducción de población que debe obtenerse. Por ejemplo, para las conservas esterilizadas a pH > 4.5 se admite en general como norma de seguridad suficiente, un tratamiento térmico susceptible de reducir una población de esporos de *Clostridium botulinicum* de 10^{12} a 10^{-} esporos viables por ml ($CTRT_{12}$). Para trabajos experimentales se usa el *Clostridium sporogenes* por razones de seguridad. Como éste es más termorresistente la equivalencia de 10^5 a $10^{-} = 10^{12}$ a 10^{-}.

En este caso, la reducción de una suspensión de *Cl sporogenes* de $10^5 - 10^{-}$ se toma como test de esterilidad. Esto nos brinda un criterio de esterilidad práctica y permite construir una *TRT* práctica (Fig. 35.14). La representación de los puntos de supervivencia en los gráficos, permite obtener las curvas de destrucción térmica, en las que se relaciona la temperatura de tratamiento con el tiempo necesario para llegar a la esterilización de un cultivo puro y de características conocidas.

Esta relación, situada sobre coordenadas semilogarítmicas viene definida por una línea recta que puede ser identificada mediante dos variables, F y Z, en la que la primera es el valor del tiempo necesario, expresado en minutos, para la destrucción de los esporos de un cultivo en la proporción estándar de 6×10^{10} esporos para cada ensayo, ordinariamente a 121.1°C y Z es el número de grados que se requieren para poder obtener un aumento o disminución diez veces en el tiempo letal, representado en la escala logarítmica correspondiente.

Cuando el estudio se realiza sobre células al estado vegetativo, la experiencia demuestra que el tiempo letal a 250°F es absolutamente despreciable y, por lo tanto, se acuerda emplear la temperatura tipo de 150°F (65.5°C) que se representa en los gráficos de resistencia térmica por el símbolo F'. La termosensibilidad de los microorganismos no es el único factor a tener en cuenta en el diseño de una operación industrial, la transferencia de calor a través de la masa a tratar, debe también estudiarse cuidadosamente.

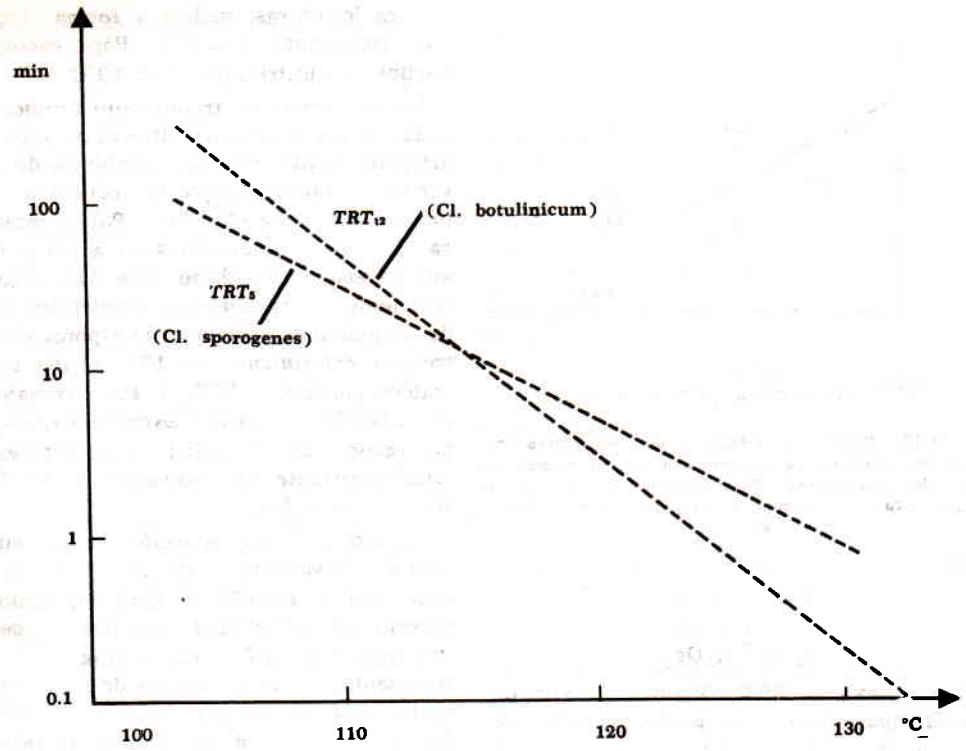


FIG. 35.14. Reducción de una suspensión de *Cl. sporogenes* de 10^5 tomada como prueba de esterilidad (29).

c. *Curvas de Penetración del Calor. Cálculo del Proceso.*

La medida del calentamiento del producto envasado durante la esterilización se determina mediante el trazado de las curvas de penetración del calor, en las que se relaciona la temperatura alcanzada en el interior del mismo con el tiempo de calefacción. La duración y condiciones de la esterilización vienen definidas por una serie de factores de naturaleza física que fundamentalmente determinan la velocidad de penetración del calor hacia el interior de lo que se está esterilizando (véase la Fig. 35.15).

La transmisión del calor hasta el interior de la masa, por lo general ocurre en tres etapas sucesivas:

1) El producto próximo a las paredes se calienta rápidamente, el del interior no.
2) Se inicia levantamiento rápido de la temperatura en la zona central hasta que alcanza el equilibrio con la de régimen de la autoclave.
3) Se mantienen las condiciones alcanzadas hasta el final *T*.

Fueron expuestos métodos matemáticos para cálculo de proceso entre otros por C.O. Bell (61) y por Taggert y Farrow (62). Este último propone un sistema de construcción de curvas de penetración del calor de forma esencialmente distinta de lo convencional.

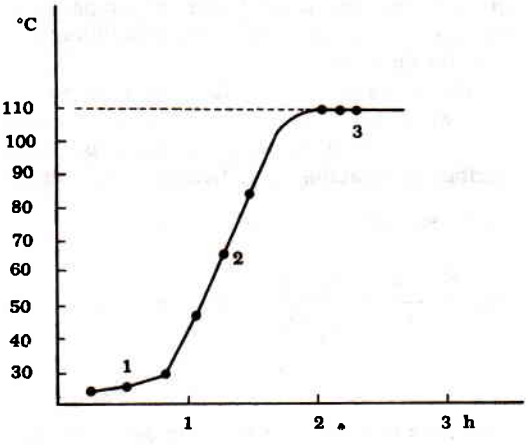


FIG. 35.15. Velocidad de penetración del calor en un producto.

En abscisas está representando tiempo en escala lineal.

En ordenadas van las razones letales ($1/\theta_{letal}$) en escala lineal, junto con sus temperaturas correspondientes, las cuales guardan entre sí una relación aproximadamente logarítmica.

El método expuesto parte de la base que cada microorganismo requiere para ser destruido, que se le someta durante el tiempo letal a la temperatura de esterilización o, lo que es igual, que *el producto de la razón letal por el tiempo a esa temperatura valga la unidad* (véase Cuadro 35.I). Ahora bien, la práctica de la esterilización determina que la temperatura de la masa se eleve paulatinamente hasta alcanzar el máximo previsto y, en la mayoría de los casos, no es posible mantener este máximo durante el tiempo necesario para destruir los gérmenes sin un sensible deterioro del producto; por ello, en el cálculo del proceso, deberán incluirse todos los estados intermedios de temperatura, que también ejercen su acción esterilizante.

De acuerdo con esto, multiplicando en cada instante el valor de la razón letal por el tiempo de exposición, extendiendo esto a lo largo de todo el proceso y sumando todos los factores obtenidos, resultará una cifra que representa el grado de esterilización alcanzado. El problema queda resuelto de manera gráfica, si se tiene en cuenta que lo que que se busca es integrar el proceso. La integración del mismo está representada por el área que abarca la curva entre los límites de tiempo considerados. Esta área se determina aproximadamente dividiendo el espacio comprendido entre la curva y el eje de los tiempos en pequeños rectángulos.

La influencia del tratamiento térmico sobre los constituyentes vulnerables del material a esterilizar.

En los productos alimentarios y en general en todos los materiales a esterilizar (plásticos, medios de cultivo, enzimas, etc.) los microorganismos no suelen ser los únicos afectados por el calor. Contrariamente a lo que ocurre con los microorganismos, este deterioro será inconveniente por la reducción de condiciones deseables del material (por ejemplo: reducción del valor nutritivo, tenor de vitaminas termolábiles, cambio de características organolépticas, deformación, etc.). Debe entonces tenerse en cuenta esto, principalmente las complejas alteraciones que se producen (gusto, ennegrecimiento, aroma desagradable, etc.), resultante de la interacción de los azúcares y los aminoácidos bajo efecto del calor, designadas en forma general como "reacción de Maillard". En general, las diferentes transformaciones químicas de los compuestos sensibles al calor obedecen a reglas similares a aquellas que vimos para microorganismos vivos y se pueden construir curvas comparables en forma experimental para algunos de ellos. Estas pueden semejarse a las curvas *TRT* donde los valores de Z son muy variables, dependiendo del caso. Para las enzimas, Z varía generalmente entre 5 y 40°C, pero para vitaminas termolábiles y compuestos reacción Maillard, Z oscila entre 20 y 35°C (Figs. 35.16, 35.17 y 35.18).

De acuerdo con las condiciones establecidas en los ejes de ordenadas, la esterilización se considera terminada para el microorganismo referido por la gráfica, cuando el área es igual o superior a la unidad.

La Fig. 35.19 representa dos curvas típicas de penetración del calor, de las cuales la primera (A) cubre el área unidad aproximadamente a los 45 min de tratamiento, mientras que la segunda (B) requiere 75 min. En cualquiera de los dos tratamientos queda establecida la esterilidad con respecto al *Cl. botulinicum*. La razón de emplear este microorganismo como base de cálculo, se debe a su característica especial de ser uno de los más resistentes al calor, es de los que en condiciones normales pueden hallarse en con-

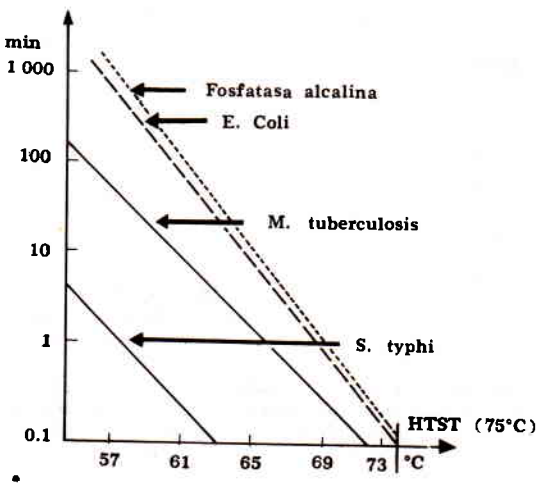


FIG. 35.16. Influencia del tratamiento térmico sobre los constituyentes del material a esterilizar. Por ejemplo: pasteurización de la leche.

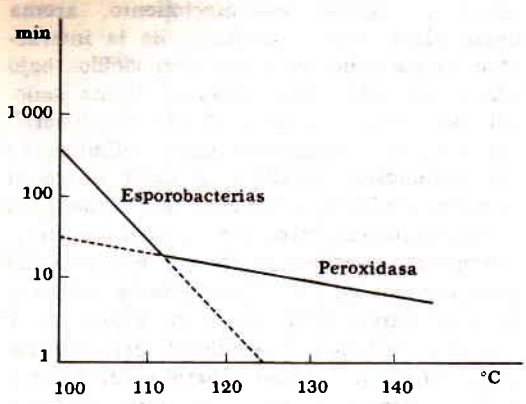


FIG. 35.17. Influencia del tratamiento térmico sobre los constituyentes del material a esterilizar (29).

esporobacterias { F = 2.3, Z = 9.5

peroxidasa { F = 8, Z = 29

servas y causa no menos importante de su alta toxicidad.

Los valores de razón letal del *Cl. botulinicum* a diferentes temperaturas en cultivo de pH 7 se expresan en el Cuadro 35.I (63).

En todo caso, no debe olvidarse que al aplicar en la práctica las ideas expuestas, debe hacerse con la limitación de que las condiciones de esterilización para un determinado microorganismo a escala de laboratorio pueden diferir sensiblemente de las que en realidad se obtienen con los productos naturales, no sólo por la presencia de microorganismos más resistentes, sino además por la renovación del medio en que se desarrollen. Ello obliga cuando se trata de establecer tiempo y temperatura para un producto, cuyo tiempo de esterilización no esté previamente reconocido por la práctica, a realizar sobre la base del cálculo teórico una serie de pruebas preliminares con cantidad suficiente de muestras representativas y desde luego tra-

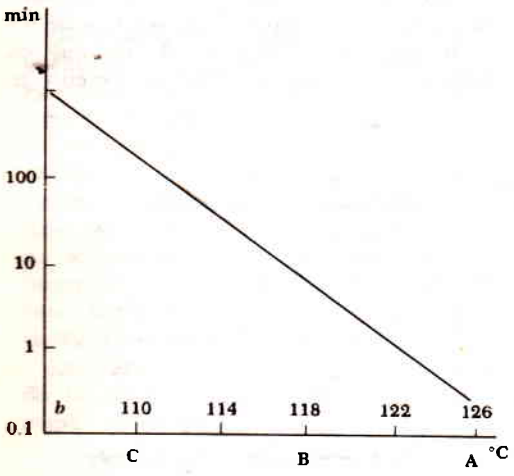


FIG. 35.18. El gráfico muestra la disminución del tiempo necesario de exposición a una temperatura dada, para lograr la esterilización, el cual incide sobre la estabilidad de numerosas drogas (29).

A. Calentamiento 0.7 min a 126°C;
B. Calentamiento 5 min a 118°C;
C. Calentamiento 33 min a 110°C.

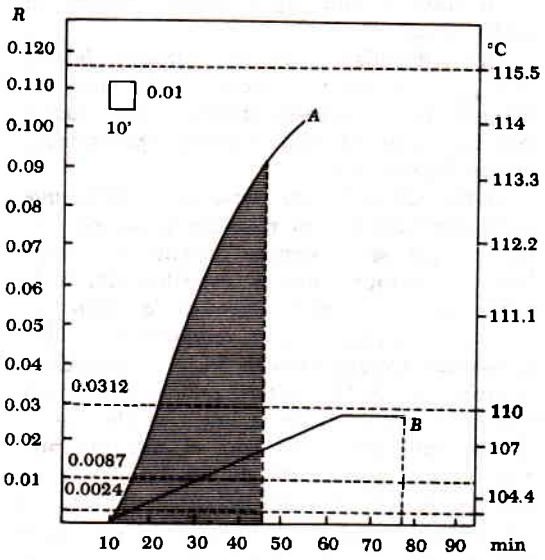


FIG. 35.19. Curvas de penetración de calor con respecto a *Cl. botulinicum* donde se representa la razón letal (*R*) en función de la temperatura.

CUADRO 35.I. RAZON LETAL DEL *Cl BOTULINICUM* A DIFERENTES TEMPERATURAS Y EN CULTIVOS DE pH 7.0 (63)*

Temperatura (°C)	Tiempo letal (min)	Razón letal ($R = 1/\theta$ letal)
93.3	1 514	0.00066
98.9	417	0.00240
104.4	115	0.00870
110.0	32	0.0312
115.5	8.1	0.115
121.1	2.4	0.417

* *Cortesía de The University of Chicago Press, Chicago, Illinois, U.S.A.*

CUADRO 35.II. TIEMPOS LETALES A 115°C DE CULTIVOS A DIFERENTES CONCENTRACIONES INICIALES

Cultivo	Concentración inicial esporas/ml	Tiempo para destrucción min
26	45 000	65
	4 300	35
	400	28
	40	22
1 380	35 000	42
	2 550	26
	275	21
	58	10
1 421	35 000	50
	1 000	28
	100	18
	13	10

tando de llevar el material a unas condiciones de tratamiento lo más enérgicas posible que sean compatibles con la calidad del producto después de esterilizado.

d. *Efecto de la Concentración Inicial de Esporos*:

Como hemos visto matemáticamente, la concentración de la población microbiana tiene una influencia considerable sobre las condiciones de esterilización. En el Cuadro 35.II se recopilan algunos datos referentes a los tiempos letales, a 115°C de cultivos a diferentes concentraciones.

B. Esterilización por el Calor Húmedo

a. *Vaporización*: Cuando se calienta el agua aumenta de temperatura, es decir, aumenta su *calor sensible* hasta alcanzar los 100°C en que se mantiene constante mientras dura la ebullición.

El calor suministrado después de alcanzar esa temperatura se aplica a la vaporización del agua y se conoce como *calor latente de vaporización*. El necesario para transformar en *vapor saturado seco* 1 kg de agua que ha llegado a su temperatura de ebullición equivale a 540 calorías.

Es conveniente recordar el concepto de los siguientes estados de vapor: *Vapor saturado seco*: Vapor de agua en equilibrio con la temperatura y presión que le corresponde, sin ninguna porción de agua condensada en el sistema.

Vapor saturado húmedo o sobresaturado: Cuando el vapor contiene agua condensada, casi siempre en forma de pequeñas gotas (niebla).

Vapor sobrecalentado: Cuando la temperatura del vapor es superior a la que le corresponde por la presión que soporta. Se comporta aproximadamente como un gas.

Título de vapor: Relación entre el peso del vapor saturado seco y el peso total de la mezcla líquido-vapor.

El vapor de agua que emplearemos en esterilización debe considerarse como el vapor saturado seco, privado de aire.

Aclara más el concepto, la curva de equilibrio que representa la relación temperatura/presión como lo muestra la Fig. 35.20.

Cualquier punto que pertenezca a la curva (A) representa vapor saturado. Si se eleva la temperatura al punto B, manteniendo constante la presión, se transforma en vapor sobrecalentado, si se baja la presión a *D*, continúa en esa situación e igualmente si se baja la temperatura a *C*. Sólo un descenso de temperatura a *Y* lo llevará de nuevo a la

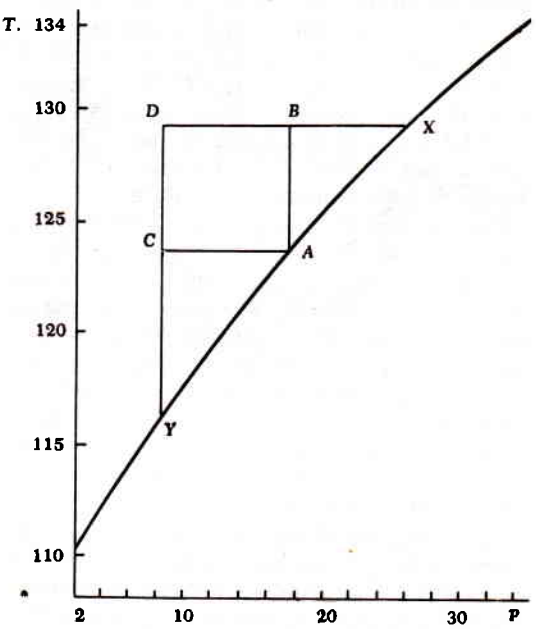


FIG. 35.20. Curva de equilibrio de vapor que representa la relación *T/p* (67).

curva de equilibrio. Cualquier descenso de la temperatura por debajo de ella provocará la condensación del vapor y como consecuencia, la cesión del calor latente que contiene y una contracción de volumen.

En los siguientes factores está fundada la esterilización por el vapor: su temperatura, la capacidad de producir agua de condensación, su calor latente y la contracción de volumen que se produce en esas circunstancias. 865 ml de vapor equivale a 1 ml de agua condensada y cede 544 calorías a la temperatura de 121°C.

La capacidad de actuar sobre los gérmenes se puede interpretar por el siguiente mecanismo de acción: hay calentamiento por transferencia de calor, principalmente por convección; el vapor al calentar el material que se quiere esterilizar se condensa y en esas condiciones produce su humectación y la de los gérmenes que contiene, cediendo su calor latente de vaporización. En esas condiciones, hay una gran contracción de volumen (865 veces su volumen original) produciendo un vacío intersticial que determina una nueva penetración de vapor; es un verdadero factor de penetración si no hay aire y el ciclo se repite infinitas veces hasta que se logra el equilibrio en la intimidad del material que se quiere esterilizar.

La eficacia del calor húmedo está determinada en última instancia por la presencia del agua de condensación; hay que tener en cuenta que el sistema está en equilibrio y, por lo tanto, es agua a 121°C. Si consideramos que un microorganismo es un sistema coloidal proteico sumergido en una solución salina rodeada por la pared celular, la coagulación de esas proteínas se produce por el calor en la medida de la disponibilidad de agua libre presente. Bowie (1) presenta un ejemplo de interés, al recordar que las proteínas del huevo coagulan a 56°C si se elimina el 50% del agua; la coagulación se produce a 76°C con 25% de agua y a 145°C si sólo tiene una humedad del 6%. Cuando se trata de polvo seco, recién se produce una oxidación irreversible entre 160 y 170°C, que es la temperatura y el mecanismo de la esterilización por calor seco.

Este mecanismo se repite en forma indirecta, si lo que se esteriliza es un recipiente cerrado que contiene una solución acuosa, no así si se trata de otro disolvente anhidro, por ejemplo aceite, aunque la sustancia alcance la temperatura sensible del sistema (121°C), ya que en ese caso algunos gérmenes soportarán la acción del calor seco, sin entrar en juego los factores mencionados. Por lo tanto, se considera que cuanto menor es la cantidad de agua libre en una célula bacteriana, mayor es la resistencia al calor. Este es el caso de los esporos, que prácticamente no tienen agua libre.

No se debe olvidar que el calor seco es al mismo tiempo un método de desecación y que, por lo tanto, al aplicarlo se están creando condiciones desfavorables al éxito de la operación.

b. *Factores que Influyen en la Esterilización por Vapor*

Inherentes a las características del vapor: Consideramos que han quedado definidos por las características del vapor saturado, su calor latente que se libera en la condensación, su calor sensible de 121°C a una atmósfera, su contracción de volumen al condensarse, su capacidad de humectar al material y a los gérmenes y su propiedad de coagular las proteínas que componen el protoplasma celular.

Aire Presente: La presencia del aire mezclado con el vapor o retenido en el material a esterilizar, se traduce por la incorporación de dos factores de error importantes:

1. Se produce una presión superior a la verdadera y, por lo tanto, fuera de la curva de equilibrio temperatura/presión. De manera que, no es posible guiarse por la lectura del manómetro.

2. El aire impide el contacto del vapor con el material y, por consiguiente, no se desarrolla el juego sucesivo de calentamiento: conservación → humectación → vacío → condensación → calentamiento →, etc. La propiedad física más importante que se debe tener en cuenta para el desplazamiento del aire durante la esterilización, es su densidad mayor que la del vapor. Teniendo en cuenta esta condición, es fácil establecer conclusiones de interés práctico:

- Siempre es necesario asegurarse el desplazamiento del aire hacia la parte inferior de la cámara de esterilización.
- Las autoclaves deben disponer de una descarga de aire que estará ubicada en su parte inferior.

- Los recipientes que contienen material a esterilizar deben permitir el desplazamiento del aire hacia abajo, ya sea, por su construcción o por su posición en la cámara de la autoclave.
- Los materiales textiles evacúan mejor el aire ocluido cuando se les esteriliza en paquetes envueltos con liencillo o papel poroso, que también permita conservar la esterilidad.
- Facilitar la eliminación del aire, su desplazamiento permanente hacia abajo dentro de la cámara y su eliminación continua por el sistema de evacuación del condensado.
- Asegura la eliminación del aire la lectura de un termómetro colocado en la línea de evacuación, cuando su temperatura está en equilibrio con la presión del sistema. Por ejemplo, 121°C para la presión de una atmósfera.
- No se considera útil un dispositivo de vacío parcial.
- Es muy práctico y disminuye el tiempo correspondiente al ciclo de esterilización la incorporación a la autoclave de una bomba de vacío de tipo de anillo de agua y que asegure una presión no superior a 20 mm por cm². Este dispositivo asegura la evacuación prácticamente completa del aire y una penetración eficaz del vapor (Fig. 35.21).
- Sólo en ausencia de aire la relación temperatura/presión se comporta como un sistema en equilibrio y las medidas del termómetro y del manómetro se corresponden entre sí.

Inherentes a la Carga: El material a esterilizar debe ser seleccionado, acondicionado y distribuido de una manera apropiada.

- *Selección*: Si bien hemos establecido la conveniencia de esterilizar por el vapor todos los materiales que puedan resistir su acción, es posible establecer rangos de tiempo y de temperatura que puedan favorecer la conservación de algunos elementos importantes en la economía del servicio. Así, las soluciones glucosadas son más sensibles al calor que las soluciones de electrólitos, los guantes se deterioran con cierta rapidez con temperaturas a veces innecesarias,

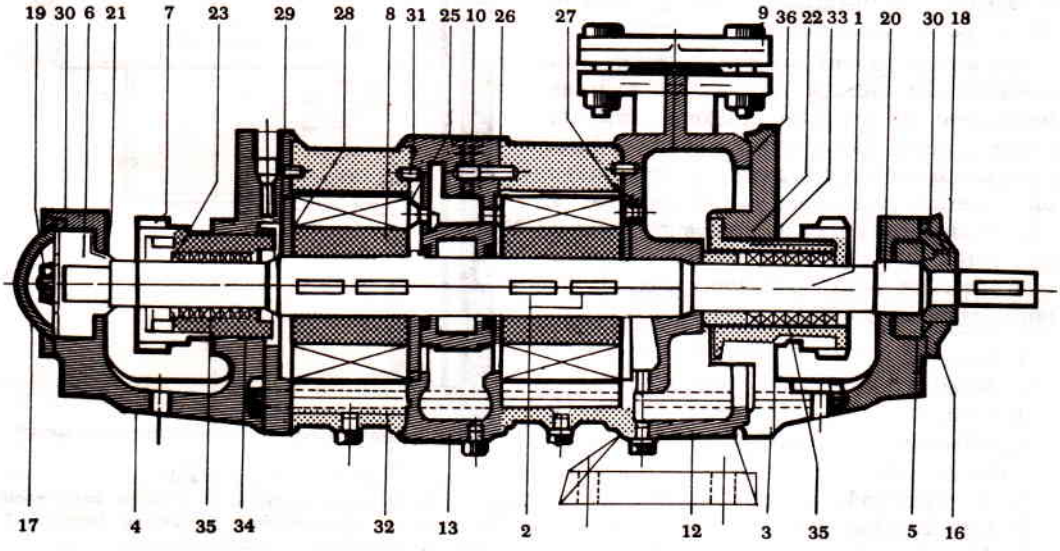


FIG. 35.21. Bomba anillo de agua. 1, eje; 2, chavetas; 3, soporte cojinete delantero; 4, soporte cojinete trasero; 5, cojinete a bolilla delantero; 6, cojinete a bolilla trasero; 7, tuerca prensaestopa; 8, impulsor; 9, contrabrida; 10, tapón sujeta bolilla de acero; 11, cámara hueca; 12, cámara de aspiración e impulsión; 13, cámara de distribución; 14, cámara de distribución con pie; 15, engrasador o alemite (optativo); 16, tapa soporte cojinete delantero; 17, tapa soporte cojinete trasero; 18, tuerca sujeta cojinete delantero; 19, tuerca sujeta cojinete trasero; 20, buje de distanciamiento de cojinete delantero; 21, buje de distanciamiento de cojinete trasero; 22, buje de fondo del prensaestopas; 23, casquillos prensaestopas; 24, anillos de cierre; 25, 26, 27, 28, placa lateral; 29, tornillos de ajuste placa; 30 tornillo cabeza redonda, 31, perno de guía; 32, bulón de armado; 33, buje prensaestopa delantero; 34, buje prensaestopa trasero; 35, empaquetadura; 36, junta de los cuerpos.

lo mismo puede ocurrir con textiles como barbijos, batas de cirugía, cubrebotas, etc. Conviene cargar material homogéneo para aplicar las medidas correctas de esterilización.

- *Acondicionado*: En realidad, todos los materiales esterilizables por vapor tienen características propias que en alguna medida pueden determinar las condiciones de acondicionamiento y que podrían estar viniculadas con numerosos factores cuyo tratamiento en particular es prácticamente imposible, pero que sustituiremos con los ejemplos de mayor importancia en la práctica:

i. Factores vinculados con la esterilización propiamente dicha y su conservación posterior. El ejemplo más importante está vinculado con la esterilización de textiles para uso quirúrgico, batas de cirujano, barbijos, etc. Se deben preparar paquetes de sección rectangular, que faciliten la penetración del vapor y el desplazamiento del aire hacia abajo, colocando el material en forma ordenada, capas paralelas, sin comprimir ni atar, envueltos en doble capa de muselina o en su defecto papel tipo Kraft. En ambos casos, se debe vigilar su integridad inicial y, sobre todo, al extraer de la autoclave y movilizar.

ii. Factores vinculados con la mejor conservación del material. Es el caso de la esterilización de artículos de goma, especialmente guantes. Es natural que se deben lavar y conservar con las precauciones apropiadas a un material perecedero y muy sensible al empleo de detergentes y disolventes orgánicos. Perkins (2), que trata el tema con detalle, describe ocho operaciones para la esterilización de guantes:

1. Lavado
2. Secado
3. Control
4. Selección
5. Empolvado
6. Acondicionado
7. Esterilización
8. Almacenamiento

El acondicionado reproduce, en pequeño, las exigencias fundamentales de la esterilización: debe asegurarse la penetración del vapor y la eliminación del aire de los repliegues de goma y particularmente de los dedos de guante; a ese efecto es práctico colocar separadores de gasa.

iii. Factores vinculados con la velocidad de carga y descarga o con el ciclo de esterilización en su conjunto. Este factor es de especial importancia en la industria. El diseño de sistemas mecanizados que permitan el ingreso de los materiales cargados en soportes desplazables, vinculados con la línea de producción, de tal manera que se pueda diseñar la ruta de fabricación empleando la autoclave y los sistemas de carga como medio de transporte en la continuidad del proceso. En este sentido, son particularmente útiles las autoclaves de doble puerta, que pueden aislar, y al mismo tiempo comunicar, una área estéril de la zona de preparación. También son útiles los sistemas de esterilización continuos, que permiten mantener un ritmo regulable en la producción. Un ejemplo típico lo constituye la esterilización de

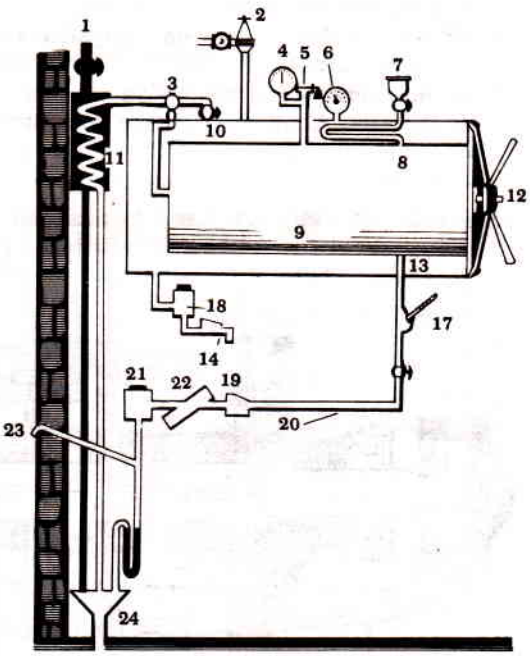


FIG. 35.22. Autoclave. 1, entrada de agua al condensador; 2, válvula reductora; 3, eyector para vacío (Venturi); 4, manovacuómetro cámara interior; 5. válvula de seguridad; 6, manómetro cámara exterior; 7, filtro de aire; 8, ingreso de aire caliente, seco y estéril; 9, cámara esterilizadora; 10, camisa; 11, condensador; 12, puerta; 13, descarga; 14, válvula de retención; 17, termómetro; 18, trampa de vapor de la camisa; 19, válvula de retención; 20, cañería de descarga automática de aire y condensado; 21, trampa de vapor a la cámara estéril; 22, filtro; 23, ventilación; 24, desagüe. (*Cortesía de sus fabricantes Longhi Hnos. S.A.C.I.F. y A., Buenos Aires, Argentina*).

soluciones parenterales de gran volumen (100-1 000 ml) en cuya producción el tiempo de esterilización es un factor determinante del rendimiento total de la sección productora.

En el estudio del ciclo de esterilización, veremos que es muy importante el tiempo que se destina al enfriamiento y al equilibrio de la presión interna de los frascos estériles.

c. *Diseño de la autoclave*: En realidad, el diseño comprende detalles fundamentales de orden general y otros específicos para cada tipo de material a esterilizar, por ejemplo, textiles, inyectables, conservas, material quirúrgico, etc.

Teniendo en cuenta la naturaleza de esta obra, preferimos describir una autoclave de empleo múltiple, destacando los detalles indispensables para uso farmacéutico y que contemple todos los factores de interés general (Fig. 35.22 y Fotografía 35.1).

Consideramos importante destacar:

— La cañería conductora de vapor, cuando éste proviene de un generador central debe estar provista de un sistema de eliminación de óxido, cuerpos extraños y de condensado, para evitar que éste se proyecte al interior de la autoclave (Fig. 35.23).

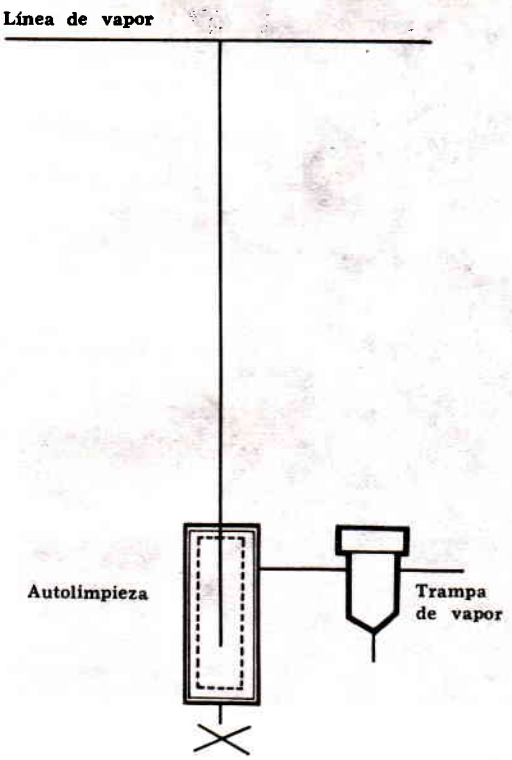


Fig. 35.23. Sistema de autolimpieza de la cañería conductora de vapor (67).

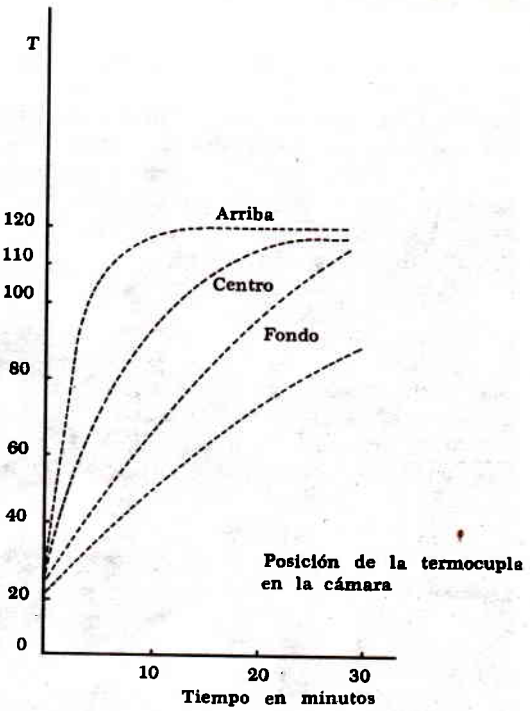
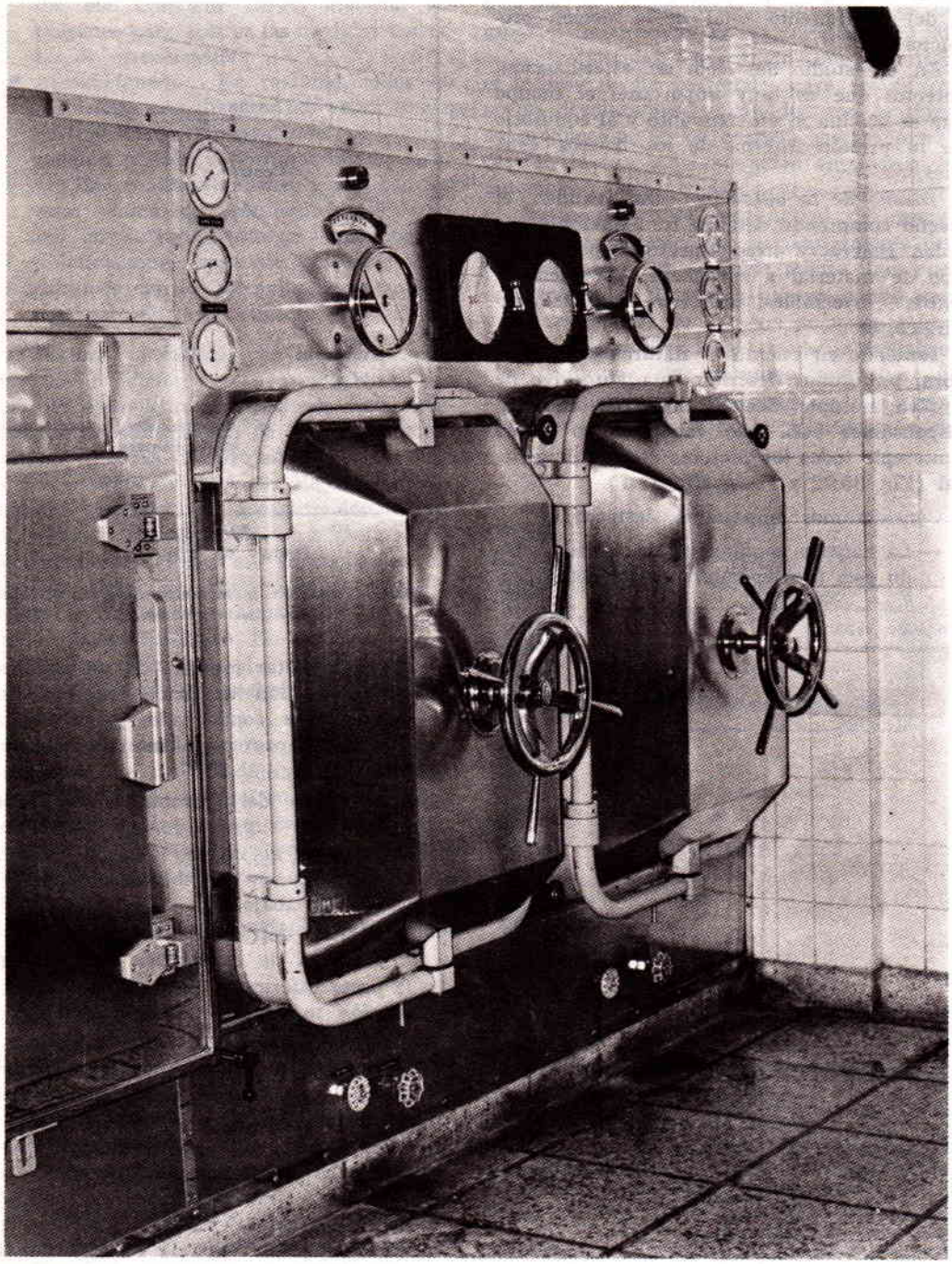


Fig. 35.24. Variación de la temperatura en diversas zonas de la cámara.

— La posición del distribuidor de vapor en la parte superior de la cámara, debe permitir el ingreso de éste con un flujo laminar y con desplazamiento del aire hacia abajo.

— El drenaje del aire debe asegurarse por un sistema de evacuación colocado en la parte inferior de la cámara, cuya expresión más simple es una válvula regulable.

— Como complemento y para facilitar el drenaje, se debe colocar una trampa de vapor eficaz, cuya capacidad de evacuar agua condensada y sobre todo aire debe controlarse perfectamente para que la temperatura sea en realidad uniforme en la cámara. En la Fig. 35.24 se puede apreciar la importancia de las variaciones típicas de la temperatura por esa causa. El control y la vigilancia de la trampa de evacuación de aire y de condensado es de particular



FOTOGRAFÍA 35.1. Autoclave para esterilización al vapor. (*Cortesía de sus fabricantes Longhi Hnos, S. A. C. I. F. y A., Buenos Aires, Argentina*).

importancia. Es conveniente colocar también en esta zona un *by pass* para evitar que obstrucciones accidentales de la trampa de vapor detengan el proceso.

— Siendo el punto aconsejado para la evacuación del aire el que tarda más tiempo en alcanzar la temperatura de equilibrio, es allí donde se debe colocar el termómetro para su lectura.

— El instrumental de control debe comprender la determinación de presión, temperatura y un dispositivo de seguridad.

— El ingreso de aire que se debe producir al terminar el ciclo de esterilización debe ser de aire estéril. A ese efecto, se debe emplear un filtro bien armado y esterilizado que asegure tal condición. No es aconsejable confiar en filtros de algodón, sino que se debe dar preferencia a los materiales cerámicos o metálico con poros de diámetro inferiores a 0.3μ.

— Debe tenerse la seguridad de que no se pueda producir una contaminación de la autoclave por retroceso del condensado o del aire en el punto de evacuación, ya sea, porque se ha producido vacío en el equipo o por sobrepresión en la línea de descarga (3).

d. *Ciclo de Esterilización*: Comprende el tiempo necesario para desarrollar todas las operaciones que corresponden a un proceso de esterilización completo. En la actualidad, este ciclo se puede conducir en forma automática, con un programa diseñado de acuerdo con los materiales a esterilizar y las condiciones requeridas para cada caso.

Se pueden considerar dos tipos de autoclaves:

1. Las que trabajan desplazando el aire por gravitación.
2. Las que trabajan con vacío elevado (menos de 20 mm de presión) antes de ingresar el vapor.

Las primeras corresponden al diseño mencionado anteriormente, su manejo requiere una atención personal directa y sistemática; los constructores han ideado dispositivos colocados al frente del equipo que permiten observar y manipular los instrumentos y las válvulas con comodidad y poco esfuerzo. Se debe dejar constancia de que el desplazamiento del aire por gravedad no se cumple eficazmente cuando se deben esterilizar materiales textiles, y en ese caso es preferible el empleo de autoclaves que trabajan con vacío elevado.

El ciclo de esterilización cuyo tiempo *se computa después de cargada* la autoclave con las consideraciones expuestas anteriormente, se inicia con esta secuencia:

— Calentamiento del material. Es necesario tener en cuenta que el tiempo de esterilización *se computa desde el momento en que el material ha alcanzado la temperatura de esterilización*. Este periodo se debe determinar en forma experimental para cada caso —está vinculado con su naturaleza y volumen—, siendo mayor para los materiales envasados en recipientes cerrados herméticamente. K.E. Avis (6) cita un ejemplo muy demostrativo:
1 200 ampollas conteniendo cada una 5 ml de una solución, pueden ser efectivamente esterilizadas en una autoclave a 121°C en 20 min. Un recipiente conteniendo el mismo volumen (6 l) requiere una exposición de 60 min a 121°C.

— El tiempo de esterilización propiamente dicho. Este tiempo ha sido estudiado por diversos autores y considerado por todas las farmacopeas. La Farmacopea Argentina V Ed. indica calentar a 115°C durante 30 min o a 120°C durante 20 min. Cuando la operación se efectúa correctamente, la temperatura de 115°C corresponde a la del vapor de agua saturado a 7/10 de atmósfera y la de 120°C a una atmósfera de presión. El grupo de trabajo constituido por The Medical Research Council Working Party (4) estableció en 1959:

3 min a 134°C
10 min a 126°C
15 min a 121°C

— Enfriamiento de la carga. Este tiempo depende de la naturaleza y tamaño de los recipientes cargados y es particularmente importante cuando se trata de recipientes que contienen soluciones con volúmenes superiores a los 50 ml, como en el caso de las soluciones glucósadas y salinas para administración parenteral que con frecuencia contie-

nen 500-1 000 ml. Con ese destino Wilkinson (5) ha diseñado un equipo en 1960, que sin riesgos de rotura de los recipientes, produce un enfriamiento rápido por inyección de una fina dispersión de agua sobre la carga de la autoclave. Debe tenerse en cuenta para esto que los recipientes estériles deben ser de cierre hermético porque de otra manera se corre el riesgo de contaminarlos.

— Ingreso del aire estéril, dejando la autoclave lista para la descarga. El tiempo total se reduce sensiblemente en las autoclaves de vacío elevado (presión no mayor de 20 mm), sobre todo para la carga de materiales textiles, en cuyo caso se puede operar de manera segura, con un ciclo de trabajo total de 15 min. Esta posibilidad hace necesario disponer de un sistema de control automático de la operación, lo que se logra con dispositivos electrónicos que constituyen en realidad la parte más costosa y delicada del equipo. La posibilidad de que se produzca un desperfecto del sistema automático hace recomendable que los equipos se construyan con la doble posibilidad optativa de manejo manual o automático en caso de necesidad accidental como la mencionada.

e. *Control de las Autoclaves*: No sólo es indispensable revisar y controlar una autoclave al adquirirla, sino durante toda su vida útil. Siendo un equipo que trabaja soportando presión del vapor, debe ser sometida a pruebas de presión hidráulica con un exceso no inferior al cincuenta por ciento de la presión de trabajo. No se deben observar pérdidas de líquido en ninguna de las conexiones, ni deformaciones en la cubierta ni en el fondo.

Se debe controlar también la hermeticidad en pruebas de vacío, la seguridad de las válvulas y el tiempo de conservación del vacío en la autoclave cerrada. Esta prueba puede aprovecharse para determinar la posibilidad de fugas entre las dos cámaras, haciendo el vacío en una con la válvula de comunicación cerrada y comparando la diferencia de presión. También puede emplearse para controlar la eficacia de la bomba de vacío, determinando el tiempo en que se logra la mínima presión. El control de la distribución homogénea del calor es importante, sobre todo en las autoclaves grandes lo que puede hacerse colocando termocuplas o termómetros de máxima convenientemente distribuidos en los puntos dudosos.

Cuando se trabaja con autoclaves que se operan con vacío elevado (presión no mayor de 20 mm Hg) se obtienen ventajas de seguridad en la esterilización, por la eliminación mecánica del aire y una sensible reducción del tiempo correspondiente al ciclo, sobre todo en el periodo de calentamiento, presión y en el de enfriamiento. A este tipo de autoclave se le debe considerar prácticamente indispensable para la esterilización de materiales textiles, guantes, catéteres y otros dispositivos huecos. Una vez caragada la autoclave, se practica el vacío con bomba de anillo de agua, se deja equilibrar y cuando se obtiene la presión mencionada, se detiene la bomba y se da ingreso al vapor con toda libertad; al no haber aire, la distribución se hace muy rápidamente, penetrando en todos los intersticios, lo que produce el calentamiento de la carga con rapidez.

Se puede lograr una eliminación casi absoluta del aire si después del ingreso de vapor hasta romper el primer vacío, se repite el accionar de la bomba hasta recuperar la presión de 20 mm, y recién entonces se introduce el vapor definitivo.

Una vez obtenida la presión y cumplido el tiempo de esterilización propiamente dicho, se puede hacer de nuevo vacío, con lo que se obtiene de manera simultánea, su enfriamiento y desecación por evaporación del vapor condensado en su interior. Es natural que este recurso no se puede emplear cuando se trata de soluciones contenidas en envases herméticos, sino que se debe controlar el enfriamiento interno previo de cada recipiente para que el líquido no actúe como un fluido sobrecalentado con respecto a la presión reducida y provoque la rotura de los envases con explosión.

f. *Métodos de Esterilización de Baja Temperatura*: Debemos mencionar aquí el empleo del *vapor fluente*. Se trata en realidad de vapor saturado, casi siempre mezclado con aire y que permite graduar la temperatura entre 80 y 100°C. En realidad, no se lo debe considerar un método de esterilización seguro y se aconseja no recurrir a él, salvo circunstancias muy especiales, en cuyo caso es preferible asociarlo con un agente

bactericida químico. Las razones para excluir este método son las siguientes:

— Hay gérmenes y sobre todo esporos que no mueren a esa temperatura.
— Siempre queda aire residual en la cámara de esterilización.
— La distribución del calor en la cámara es incorrecta.

Las mismas consideraciones, o tal vez mayores, se pueden hacer con respecto al *calentamiento en Baño de María.*

El calentamiento repetido con un estacionamiento de 24 h entre cada período, como se aconseja para la *tindalización,* mejora en alguna medida los resultados al permitir la transformación de los esporos en formas vegetativas, pero *el medio en que se encuentran debe ser apto para que eso se cumpla.*

C. Esterilización por el Calor Seco

Es de aplicación reducida, en primer lugar porque se requieren temperaturas elevadas (superiores a 160°C) y además porque pocos materiales resisten la acción oxidante del calor a esa temperatura en presencia del aire,

Debe quedar claramente establecido que, sólo se puede aplicar, cuando la naturaleza del material no permite someterlo a la acción del vapor a presión.

Se puede aplicar *por acción directa de la llama,* con la finalidad de esterilizar instrumentos de uso accidental como tijeras, ansas de platino de uso bacteriológico, agujas, portaobjetos, etc. Se aplicará de modo que la llama toque toda la superficie del objeto y que su masa llegue a la temperatura del rojo sombra, como exige la Farmacopea Argentina, V Ed. Este código indica tres formas de aplicarlo:

— Sometiendo el material a la llama hasta llevarlo al rojo incipiente y manteniéndolo así de cinco a diez segundos.
— Colocando el material en un recipiente adecuado, vertiendo en él cierta cantidad de alcohol, variable de acuerdo con el tamaño del material, encendiendo el alcohol y moviendo el recipiente en forma tal que la llama pase por toda la superficie del material durante dos o tres minutos.
— Pasando rápido y repetidas veces el material por la llama durante dos o tres minutos.

Con más frecuencia se aplica el calor seco calentando el aire en el interior de una estufa diseñada especialmente para ese fin. El diseño debe asegurar una distribución homogénea de la temperatura. Para cumplir con ese requisito indispensable es muy importante tener en cuenta la naturaleza de la fuente de calor y su ubicación con respecto a la estructura metálica de la estufa. Se debe aprovechar al máximo la transmisión de calor por convección natural y en los equipos de mayor magnitud se debe instalar una convección forzada, colocando equipos auxiliares para la circulación de aire. De esta manera, no sólo se logra una temperatura uniforme en los diversos puntos de la estufa, sino que también se puede acortar en alguna medida el tiempo correspondiente a esta etapa del ciclo de esterilización. Naturalmente que se debe determinar el tiempo de esterilización a partir del momento en que la cámara y el material alcanzan la temperatura seleccionada. En este sentido, las farmacopeas difieren tanto en la medida de la temperatura como en el tiempo necesario. La Farmacopea Argentina V Ed. exige una temperatura de 160-170°C durante una hora; la U.S.P. XVIII 2 h a 170°C. Es conveniente cargar el material cuando la estufa está a la temperatura ambiente, porque su naturaleza, tamaño y cantidad tiene también influencia sobre este periodo de calentamiento. La Fig. 35.25 determinada por Avis (6) ilustra la curva de elevación de la temperatura en función del tiempo, en la estufa sometida a convección natural cargada con frascos de un litro conteniendo cantidades variables de aceite.

Es natural que con estas observaciones se deduzca la conveniencia de establecer tiempos y temperaturas comparados para cada caso particular, teniendo en cuenta también la distribución de la carga, su tamaño y cantidad, sin olvidar la importancia que ella tiene en la transmisión por convección y la necesidad de dejar el espacio indispensable para que esa convección se produzca.

Las limitaciones de la aplicación de este método dejan pocas excepciones ventajosas. La *única ventaja* que podemos señalar se refiere a los casos en que sea necesario tener el producto estéril completamente seco, como cuando se trata de *material de vidrio* o en la *esterilización de vaselina, aceites o soluciones oleosas,* sobre todo si están envasados en recipientes herméticos.

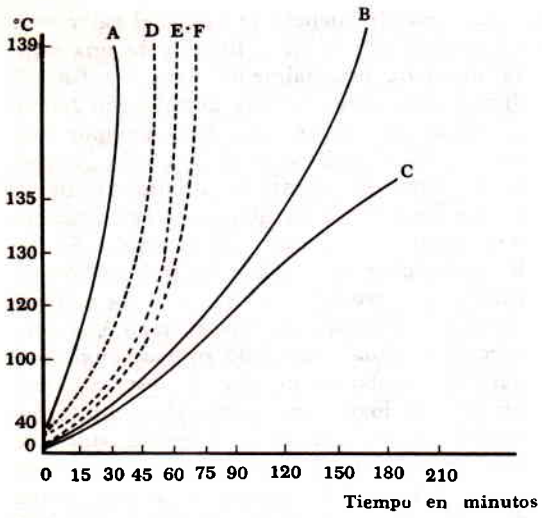


FIG. 35.25. Variaciones de temperatura en función del tiempo.

A. Temperatura de la estufa con convección natural;
B. 600 ml;
C. 1 000 ml;
D. temperatura de la estufa con convección forzada;
E. frasco de 600 ml;
F. frasco de 1 000 ml.

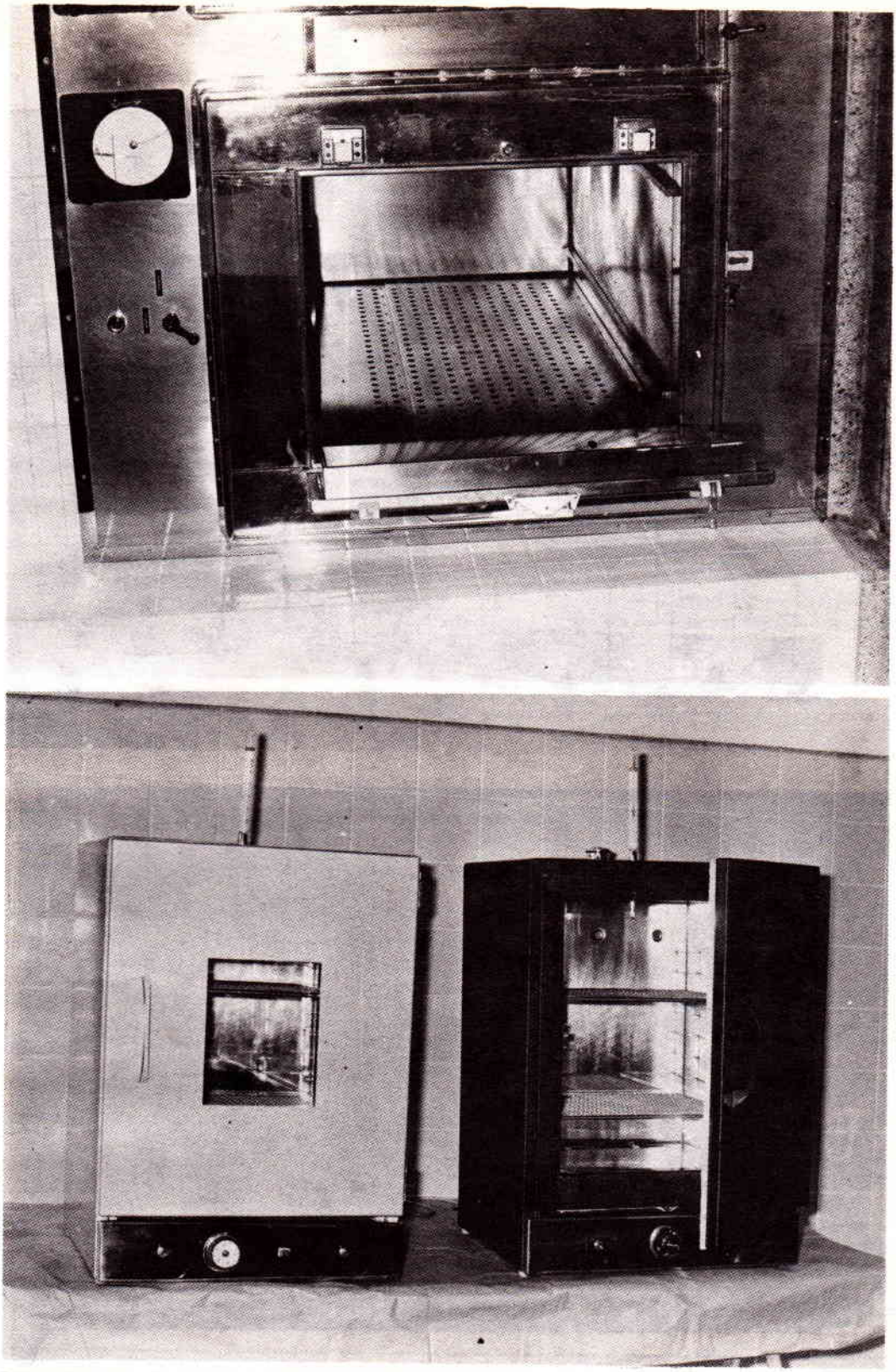
También puede desempeñar un papel importante en la extremadamente difícil *esterilización de polvos*, cuya mala conductividad hace muy prolongado el tiempo de calentamiento. Para el caso del *talco*, se favorece la seguridad de la esterilización cargándolo en la estufa en recipientes de poca profundidad, resultando el más adecuado una caja de Petri de tamaño conveniente, dispositivo que también puede ser útil para las vaselinas, grasas sólidas o pomadas que resistan la temperatura necesaria.

La construcción de la estufa es relativamente simple, ya que consta de una caja, por lo general de cobre, con una puerta frontal y estantería metálica, con ingreso del aire caliente o los gases de combustión en la parte inferior, con una salida regulable colocada en la parte superior. La calefacción puede ser a gas o eléctrica, regulable con un termostato que la controle. Sobre ese esquema se han producido diversos perfeccionamientos, que aseguran una mayor velocidad de calentamiento, un mejor aprovechamiento del calor evitando que se disipe en el ambiente, actuando como una fuente de calor y sobre todo con una temperatura homogénea en todos sus puntos (ver Fotografía 35.2).

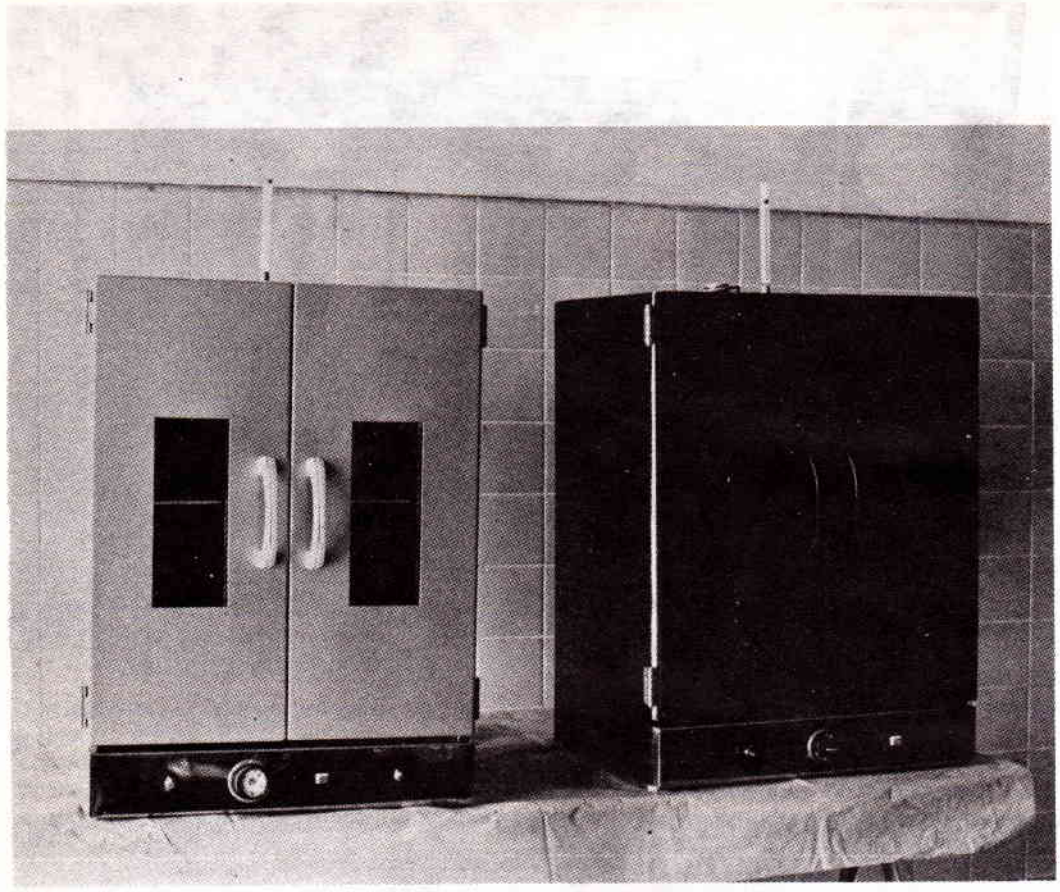
Entre los dispositivos más importantes, consideramos de interés los siguientes:

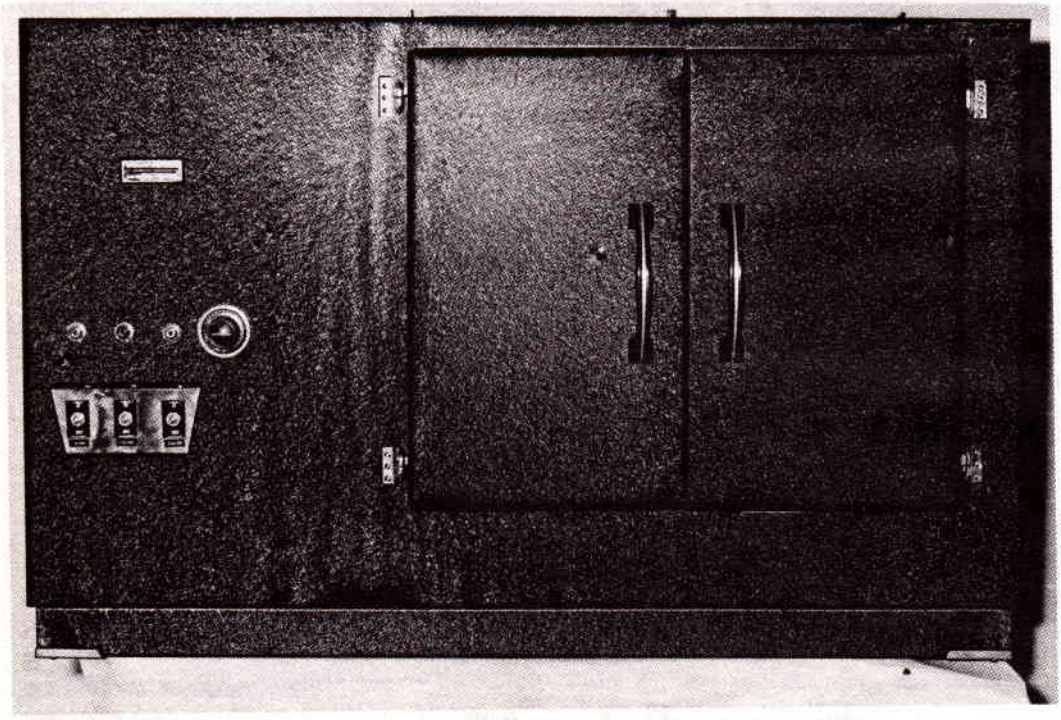
— La pared metálica puede ser doble, creando una cámara de aire entre ellas.
— La cámara puede estar rellena con material aislante, o mejor la pared externa esta recubierta por un material aislante.
— El sistema de calefacción puede estar colocado en la parte lateral, entre las dos paredes, con una separación que facilite y oriente la convección del aire caliente.
—Un circulador de aire colocado debajo de la columna de calefacción, que provoque una convección forzada, aumenta la homogeneidad y la velocidad del calentamiento. Todos estos dispositivos pueden quedar expresados en las Figs. 35.26, 35.27 y 35.28.
— La fuente de calor, inicialmente a gas, se ha sustituido por calefactores eléctricos y mejor por tubos para producir calor en la zona del infrarrojo.
— En hornos industriales calentados al infrarrojo se pueden emplear cintas metálicas de transporte con largo suficiente y velocidad controlada, que permitan conducir un *proceso de esterilización continua*.
— El dispositivo anterior puede usarse como sistema de coordinación de una línea de producción continua y que vincule la zona de lavado, por ejemplo, de ampollas para inyectables, su secado y esterilización, volcando las ampollas estériles en el área de llenado aséptico.

Recientemente se ha reconsiderado el estudio de los factores que afectan la resistencia térmica de los esporos al calor seco, principalmente porque algunos constructores han sido impulsados por la necesidad de asegurar la esterilidad de las sondas interplanetarias. Kenneth y Pflug (7) diseñaron una estufa especial para calor seco, con un estricto control de temperatura y que permite hacer pasar una corriente controlada de aire o nitrógeno sobre los gérmenes. Los resultados obtenidos indican que un aumento en el flujo de aire provoca una disminución del efecto de la temperatura o, para expresarlo mejor, un aumento de la termorresistencia



FOTOGRAFÍA 35.2. Diversas vistas de estufas para esterilización con calor seco. (*Cortesía de sus fabricantes Longhi Hnos, S.A.C.I.F. y A., Buenos Aires, Argentina*).





Fotografía 35.2. (*Continuación.*)

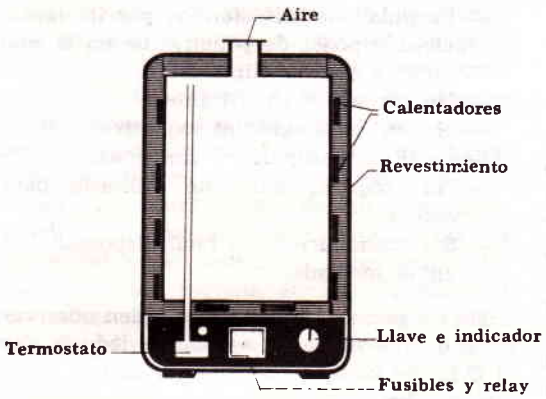


FIG. 35.26. Esquema de estufa sometida a régimen de convección natural.

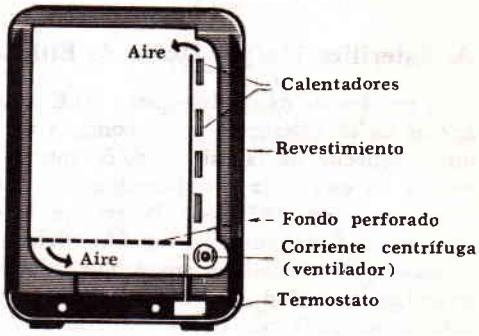


FIG. 35.27. Esquema de estufa sometida a régimen de convección forzada

de los gérmenes ya que se atribuye a la circulación del aire seco una deshidratación mayor de los esporos, siendo esa pérdida de humedad uno de los factores más significativos sobre la velocidad de su destrucción.

Señalamos estas conclusiones porque pueden tener influencia en el futuro diseño de las estufas de esterilización por calor seco, ya que hará necesario determinar una velocidad óptima en la circulación del aire.

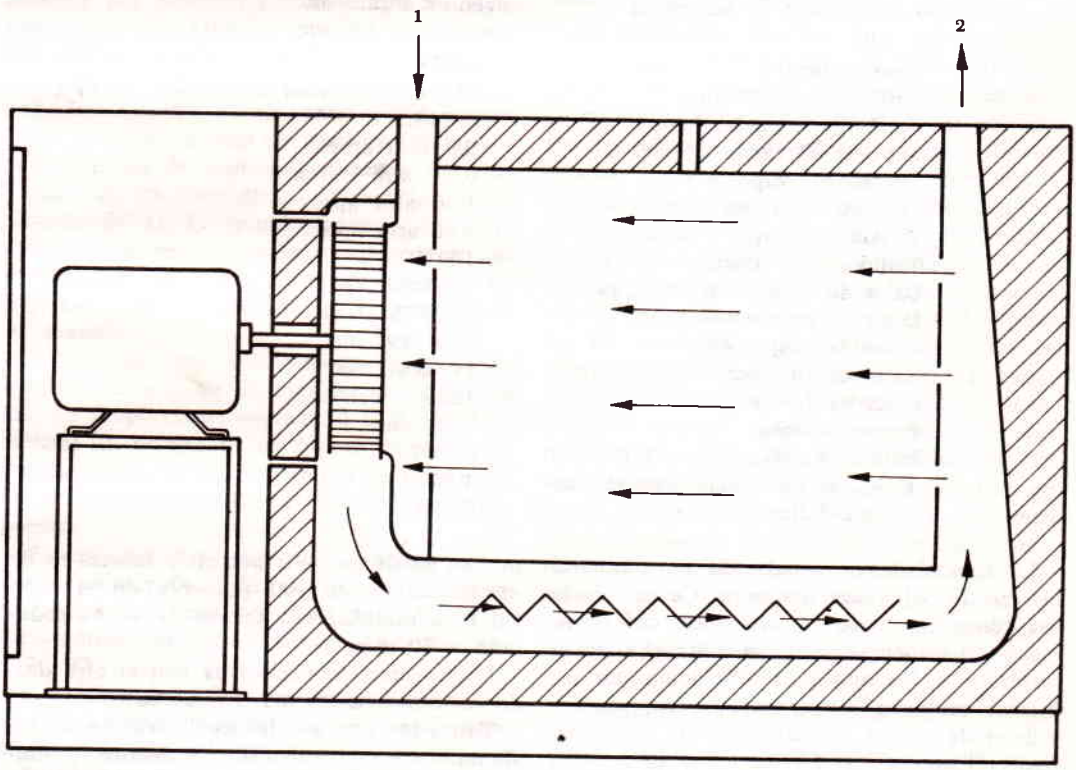


FIG. 35.28. Esquema de una estufa similar a la de la Fig. 35.27 (de convección forzada) con indicación de flujo de aire. (*Cortesía de sus fabricantes Longhi Hnos., S.A.C.I.F. y A., Buenos Aires, Argentina*).

35.3. ESTERILIZACION POR AGENTES QUIMICOS

A. Esterilización por Oxido de Etileno

El empleo de óxido de etileno (O.E.) como agente de esterilización corresponde a un capítulo especial de la esterilización química y dentro de ella a la esterilización por gases. Descubierto en 1859 por Wurtz, se le empleó como fumigante y pesticida. Schroeder y Bossert (8) señalaron sus propiedades bactericidas, actividad que fue motivo de una patente en 1937 por Gross y Dixon (9). En la actualidad es considerado como el gas que más se acerca a las condiciones ideales para ese fin, aunque sin cumplirlas de una manera integral.

Las condiciones señaladas por diversos autores para un gas esterilizante son las siguientes:

- Actividad segura y rápida sobre la mayor variedad de microorganismos.
- No alterar el material que se quiere tratar, ni requerir equipos de alta resistencia química a la corrosión.
- Facilidad de difusión y, por lo tanto, elevado poder de penetración en el material y rápida eliminación.
- No ser tóxico ni irritante.
- No ser inflamable ni explosivo.
- Fácil de manipular y almacenar.
- No requerir ambiente húmedo para actuar.
- Ser económico y de fácil disponibilidad en el mercado.

De las propiedades que se pueden observar en el detalle siguiente, es posible deducir que el O.E., no cumple con muchas de las condiciones expresadas.

a. *Propiedades del Gas*

Es un éter cíclico de fórmula

Gas incoloro, olor etéreo, inflamable y altamente explosivo en presencia de aire, soluble en el agua y en la mayor parte de los solventes orgánicos.

Peso molecular	44.05
Punto de ebullición:	10.7°C. A 50 mm de presión, — 44°C
Punto de congelamiento:	—111.3°C
Tensión de vapor a —20°C	0.3 atm aprox
Tensión de vapor a 0°C	0.73 atm aprox
Tensión de vapor a 20°C	1.50 atm aprox
Tensión de vapor a 40°C	2.90 atm aprox
Temperatura crítica	192°C
Calor de disolución en agua	1.5 kcal/mol
Calor de combustión	312.5 kcal/mol
Calor de evaporación	6 101 cal/mol
Calor de formación de vapor	17 kcal/mol
Calor de fusión	1236.4 cal/mol
Presión crítica	70.2 atm
Indice de refracción a 7°C	1.3597
Densidad en relación con el aire	1.52
Densidad licuado a 4°C	0.884

La toxicidad por inhalación es comparable con la del amoníaco puro. Cuando se lo usa como gas puro es vesicante; principalmente en soluciones acuosas irrita el sistema respiratorio, los ojos y la inhalación por un periodo prolongado provoca náuseas, vómitos y dolor de cabeza. En su excelente monografía Phillips y Kaye (10) exponen un cuadro con datos de toxicidad del O.E. inhalado. Según Perkins (2) la concentración máxima que se puede permitir por ciclo laboral es de aproximadamente 100 ppm-v/v en el aire. En la actualidad esa tolerancia se ha reducido a 50 ppm

Forma mezclas explosivas con el aire desde concentraciones del 3% al 80%.

Tanto las propiedades explosivas como inflamables y vesicantes prácticamente se anulan con mezclas apropiadas, que estudiaremos más adelante.

La capacidad de penetración ha sido señalada por varios autores en un sentido general. Phillips (11) informó sobre el comportamiento del O.E. frente a tejidos de algodón impregnados de bacterias colocadas en sobres de papel. Lorenz y cols. (12) estudiaron la penetración en el huevo intacto y demostraron la esterilización de su contenido. Synek (13) menciona que penetra bien a través del papel, celofán y otros materiales plásticos. Esto permite envasar el material en sobres herméticamente cerrados, sobre todo de polietileno, con láminas de menos de 100 micrones de espesor.

Esta capacidad de difusión del O.E. es útil para su eliminación final de los materiales tratados, aunque no se cumple en todos los casos, ya que algunos elastómeros lo suelen absorber tenazmente. Esto en particular debe tenerse en cuenta en la esterilización de guantes de goma y zapatos de cirujano.

Estas propiedades del O.E. han sido estudiadas con más profundidad por Opfell y cols. (14) en su aplicación para la esterilización de vehículos espaciales. Naturalmente que la penetración del O.E. para esterilizar se produce por difusión y convección. En algunos casos esos factores pueden aumentarse por medio de otros métodos, como circulación forzada o haciendo un prevacío.

b. *Las mezclas esterilizantes.* El empleo de O. E. puro se hizo en periodos iniciales y para equipos de pequeño volumen. Sin embargo, las características inflamables y explosivas del O. E., impidieron que se difundiera su empleo. Se recurrió entonces al uso de mezclas con otros gases inertes, que redujeran esas características y permitieran su manejo.

En las primeras aplicaciones prácticas se recurrió al uso de la mezcla de O.E. con CO_2 en proporciones vecinas al 10% de O.E., aunque los resultados no fueron enteramente satisfactorios, en particular por la diferencia en las propiedades físicas de los dos compuestos.

Posteriormente se recurrió al empleo de los derivados clorofluorados del metano: triclorofluorometano (Freón 11) de p.e. 24°C y el diclorodifluorometano (Freón 12) de p.e. −30 °C.

Consideramos útil la transcripción del cuadro publicado por Lohest (15) que hemos complementado (Cuadro 35.III).

El diagrama triangular expone las mezclas con la curva que señala la zona límite de explosión, indicando que en esas condiciones se puede trabajar a concentraciones de 30 moles % de O.E. (Fig. 35.29.)

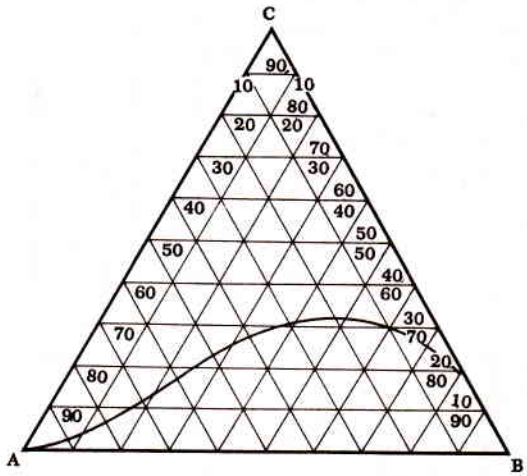


FIG. 35.29. Mezclas esterilizantes no inflamables a base de óxido de etileno.

A. 100% CF_2Cl_2 (F_{12});
B. 100% $CFCl_3$ (F_{11});
C. 100% de óxido de etileno.

La *polimerización* es una característica importante del O.E., que se debe tener en cuenta tanto para la conservación del gas puro, como para las mezclas y su empleo. Puede producirse catalizada por el hierro, estaño, aluminio, acero (aún el acero inoxidable), vidrio, plomo y zinc. También los ácidos y los álcalis la producen. Es posible observar el polímero como un sólido blanco, o más frecuentemente como una sustancia oleosa, amarillenta, que puede transformarse en un producto gomoso. Su incidencia es muy elevada cuando se trabaja con O.E. puro, pero también se puede producir con las mezclas. Se evitará manteniendo las cañerías limpias, lavadas con un gas inerte (N_2) y los recipientes almacenados a la sombra, en lugar fresco por tiempo limitado. Debemos recordar que en las estufas y en los accesorios, *no se debe emplear* como material de construcción el cobre, plata ni mercurio, porque es capaz de producir acetiluros que actúan como desencadenantes de explosiones.

c. *Gérmenes Sensibles y Artículos a Esterilizar*

Los microorganismos para los que existen pruebas experimentales de su destrucción por O.E. están señalados en el Cuadro 35.IV.

CUADRO 35.III. INFORMACIONES SOBRE MEZCLAS A BASE DE OXIDO DE ETILENO*

Denominación comercial	O. E. %	CO_2 %	Hidrocarburos halogenados %	Presión de esterilización, atm	Inflamabilidad	Productor
Carboxide	10	90	—	1	no	Wilmot Castle Cy., Rochester, N. Y.
Cartox	10	90	—	0 a 1.9	no	Deutsche Gesselschaft für Schädelingesbekanfun GmbH
Steroxide	10	90	—	*id.*	no	Union Carbide and Chemical Corp.
Cryoxide	11	—	44.5 CCl_2F_2 44.5 CCl_3F	0.35 a 1.2	no	American Sterilizer
Steroxide 12	12	—	88	—		Wilmot Castle Cy., Rochester, N. Y.
Oxyfume 20*	20	80	—	1	si	Union Carbide and Chemical Corp. Linde Gas Sterilants
T-Gas Etox	90	10		0.052	no	Deutsche Gessels. London Fumigation
Freoxide	10	—	CCl_3F 90	2.5	no	Santalo-Schlberg (Finlandia)
Sterivit	15	85	—	4-5	no	Sterivit (Mainz)
Etoxen	9.6	10.4	—	hasta 6	no	Chirana (Italia)

* Existen mezclas designadas Oxyfume Sterilant 11, 20, 30, indicando estas cifras la concentración de óxido de etileno.

CUADRO 35.IV. MICROORGANISMOS PROBADAMENTE SENSIBLES AL OXIDO DE ETILENO

Microorganismo	Referencia
Bacillus globigii ATCC 9372	(16)
Aspergillus tamarii	(17)
Escherichia coli	(17, 18, 19, 20)
Bacillus subtilis	(17, 21)
Pseudomonas aeruginosa	(22)
Mycobacterium tuberculosis	(23)
Bacillus cereus	(18, 24)
Bacillus megaterium	(18, 24)
Bacillus mesentericus	(19)
Bacillus licheniformis	(19, 25)
Staphylococcus aureus	(19)
Mycobacterium phlei	(19)
Corynebacterium sepedonicum	(25)
Bacillus anthracis	(26)
Staphylococcus pyogenes	(27)
Bacillus cereus	(27)
Clostridium welchii	(20)
Salmonellas	(53)

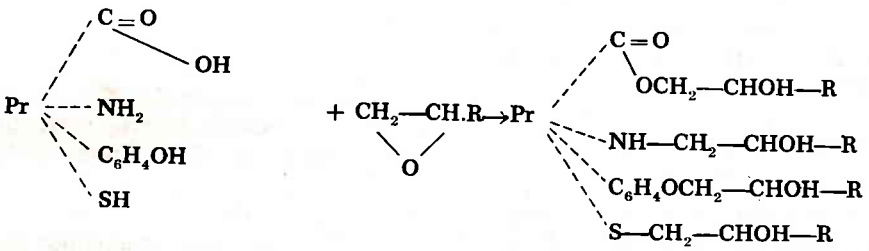
En un resumen publicado en Lancet (27) se documenta que es activo sobre bacterias, virus y hongos actuando con casi igual facilidad sobre los esporos y las formas vegetativas. Hartman (28) ha intentado producir cepas resistentes al O.E., sin conseguirlo. Se ha señalado (15) que los gérmenes con cubierta lipídica ofrecen una resistencia mayor, pero las demostraciones experimentales acuerdan mayor importancia a la concentración de humedad del germen y del medio que lo rodea. También Phillips (11) demuestra que el O.E. es efectivo sobre toda clase de microorganismos, por lo que actualmente su capacidad de esterilizar debe considerarse aceptada, a pesar de que a veces se producen fracasos atribuibles a un mal manejo de los factores que deben tenerse en cuenta: concentración de O.E., temperatura, tiempo, humedad relativa y presión, ninguno de los cuales debe dejar de ser considerado si se quieren obtener resultados seguros.

Las aplicaciones más importantes documentadas se exponen en el Cuadro 35.V.

Sin embargo, debemos señalar que algunos materiales y drogas resultan perjudicados por el O.E., tales como la estreptomicina, vitamina B_{12} y proteínas. Los materiales marcados (x) en el Cuadro 35.V sufren deterioros o modificaciones.

Esta acción perjudicial requiere un comentario especial, porque los estudios bioquímicos realizados en ese sentido se han mantenido alejados de los realizados en el campo de la aplicación farmacéutica y en realidad constituyen un valioso aporte a su mecanismo de acción.

En 1954 Fraenkel y Conrat (44) estudiaron por primera vez la acción de los 1.2 epóxidos sobre las proteínas, encontrando que las reacciones que se pueden producir están representadas en el siguiente esquema general:



Al parecer, la mayor acción sobre las proteínas corresponde a la acción sobre el —C=O; la reacción se produce en solución

acuosa a temperatura ambiente.

Posteriormente, Windmueller y cols. (45) demostraron que el tratamiento de la caseína por O.E. producía una disminución de la histidina, metionina y lisina. Por otra parte, Backerman y cols. (46) encontraron destrucción de la tiamina, nicotinamida, piridoxina, riboflavina y ácido fólico.

Se acepta en la actualidad que el mecanismo de acción esterilizante del óxido de etileno se explica por su actividad como agente alquilante.

CUADRO 35.V. APLICACIONES MAS IMPORTANTES, DOCUMENTADAS DEL OXIDO DE ETILENO COMO ESTERILIZANTE*

Fecha	Autor	Material tratado	Referencia
1940	C. L. Griffith y L. P. Hall	Pancreatina (x)	(30)
1942	J. Jesair y C. Williams	Especias y alimentos	(31)
1947	H. Hansen y W. Snyder	Medios de cultivo	(32)
1950	F. Lorenz, P. Starr y R. Bouthelet	Huevos	(33)
1950	S. Kaye	Equipo de hospital	(34)
1950	A. T. Wilson	Vendajes	(36)
1950	A. Wilson y P. Bruno	Medios de cultivo	(35)
1951	F. B. Engley	Plásticos	(37)
1952	S. Kaye, H. Irminger y C. R. Phillips	Penicilina (x) Estreptomicina (x)	(38)
1953	J. Lazarus, P. Eisman y D. Jaconia	Mezcla neurolítica con etilcelulosa	(25)
1928	R. Cotton y R. Roark	Especias (insecticida)	(39)
1936	Schroeder y Bossert	Bacterias	(8)
1936	G. Kirby, L. Atkin y C. Frey	Hongos	(40)
1953	C. A. Hugnagel y cols.	Material para injertos recogidos postmortem	(20)
1960	A. Bracken, C. C. Wilton Davies y F. E. Weale	Corazón - pulmón artificial - respiradores - endoscopio	(41)
1960	C. F. Barwell y M. A. Freeman	*Id.*	(26)
1960	M. A. Freeman y C. Barwell	*Id.*	(43)

* Los materiales marcados (x) sufren deterioros o modificaciones.

d. *Factores que Influyen en la Esterilización*

Se ha reconocido la importancia prácticamente similar que tienen la *concentración de O.E., la humedad, la temperatura* y *la presión*, de las cuales es función el *tiempo necesario* para esterilización.

Phillips (10) demostró en estudios preliminares que el O.E. se comporta de la misma manera que los desinfectantes químicos y, por lo tanto, responde a la ecuación general de Porter (47)

$$\log \frac{N_0}{N} = kt, \text{ siendo}$$

N_0 = concentración inicial de bacterias
N = concentración de bacterias al terminar el tiempo de contacto
k = constante que expresa la velocidad de muerte.

Esta fórmula corresponde gráficamente a una recta cuya pendiente es k. Haciendo determinaciones de concentración inicial de gérmenes y en el proceso de esterilización, Phillips encontró una confirmación experimental del valor de k. Con esos resultados pudo llegar a definir esa constante como la recíproca del tiempo requerido para matar el 90% de los microorganismos, ya que

$$\log \frac{N_0}{N} = kt_{(90\%)} \quad \therefore \log 10 = kt_{(90\%)}$$

o sea $k = \dfrac{1}{t_{(90\%)}}$

o también

$$t_{(90\%)} = 1/k$$

En sus experiencias Phillips demostró que existe una relación inversa entre tiempo y concentración de O.E. Entre 22.1 y 884 mg/l doblando la cantidad se reduce el tiempo a la mitad (Cuadro 35.VI).

Con esos datos pudo determinar la influencia de la temperatura y calcular el coeficiente que le corresponde, encontrando un factor igual a 2.74 por cada rango de 10°C (Q_{10} = 2.74).

Estas conclusiones han sido revisadas por Ernst y Shull (48), quienes consideran poco afortunado el que la aplicación del O.E. a la práctica se haya hecho sobre esas bases, ya que en el curso de sus investigacio-

CUADRO 35.VI. VALORES Ct_{90} DE OXIDO DE ETILENO Y ESPOROS DE *B. GLOBIGGI* EN HORAS (11)

Concentración de O. E. (mg/l)	Valores Ct_{90} a 5°C	25°C	37°C
22.1	>36	7.2	1.7
44.2	31.2	3.3	0.9
88.4	17.5	1.6	0.6
442	< 5	0.5	0.2
884	< 5	0.35	<0.1

nes de esterilización, por encima de 37°C y a mayores concentraciones, resultó evidente que las relaciones de concentración, temperatura y tiempo no eran tan simples, sobre todo en los equipos de aplicación industrial. Para dar mayor precisión, estos autores utilizan la designación *T C D T* (thermochemical death time) para definir al tiempo mínimo requerido para destruir completamente un cultivo microbiano expuesto a un agente químico, bajo condiciones específicas de concentración y temperatura. En ese sistema, se considera el vapor de agua como un agente auxiliar.

De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos con un equipo muy correcto y en condiciones precisas, los autores encuentran que en el rango de concentración de O.E. entre 22.1 a 884 mg/1 y a temperatura de 5 a 37°, la relación del *T C D T* y la concentración corresponde a los resultados de Phillips (11). Fuera de estos límites, ya sea, por aumento de la concentración o de la temperatura, los resultados no concuerdan y los datos de Phillips tienen tendencia a valores de Ct_{90} más elevados en las concentraciones altas de O.E. y no constituyen una representación característica del sistema de O.E. y el valor de 2.74 para Q_{10} en realidad está compuesto por dos expresiones: $Q_{10} = 1.8$ y $Q_{10} > 1.8$ y debe llegarse a la conclusión de que el sistema O.E. —materiales celulares, es el resultado de fenómenos físicos, de adsorción y difusión y no refleja una reacción química específica *per se*. Por otra parte, la distribución de la temperatura en la autoclave debe ser controlada. Ernst y Doyle (51) colocaron tres termocuplas en lugares escogidos, encontrando según las circunstancias, diferencias variables entre los tres puntos con una menor diferencia cuando se ingresaba el O.E. previamente gasificado y calentado a la temperatura de régimen.

Desde el principio de la aplicación práctica del método de esterilización por O.E., *el factor humedad* se presentó con caracteres de controversia. El primer trabajo experimental específico de este factor lo realizaron Kaye y Phillips (10) quienes determinaron la velocidad de esterilización a diferentes valores de humedad relativa (H.R.), tanto en esporos de *Bac. globigii* germen adoptado como indicador biológico, soportados por tejidos, en aerosoles como en suspensiones acuosas del mismo germen.

En general, encontraron que la H.R. elevada retardaba la esterilización y la velocidad aumentaba hasta un valor de 28% de H.R. por debajo del cual volvía a disminuir. Esta disminución de la actividad bactericida con alta H.R. había sido observada para otros vapores por Puck (49) y explicada como una disminución de la humedad del germen con el descenso de la H.R., pero la H.R. de la película de aire que lo rodea siendo menor, contendrá una mayor concentración de desinfectante. Sobre esa base. Puck derivó una expresión matemática que le permite comparar la acción desinfectante de un vapor estudiando la de sus soluciones acuosas.

Naturalmente que un mecanismo de este tipo requiere humedad mínima, que los autores consideran como de 28%. La aplicación de vacío puede alterar este sistema e incluso determinar la formación de películas anormales y más resistentes a la penetración.

Sin embargo, en la actualidad la mayoría de los investigadores atribuyen una importancia mayor a la humedad. Ernst y Shull (48) demostraron que las dificultades para una buena difusión de la humedad limitan también la eficacia del O.E., así, los materiales muy secos exigen una mayor humidificación. Los autores introdujeron entonces el concepto de prehumidificación y posteriormente estudiaron la influencia de la naturaleza de los materiales y su tratamiento previo. En el estudio de la esterilización de superficies duras, sin tratamientos previos, encontraron una mayor resistencia que en las superficies porosas, por ejemplo, en las hojas de aluminio no lavadas previamente, los gérmenes resisten la esterilización.

Es interesante comparar esta situación con los materiales porosos pudiendo apreciarse que las hojas de aluminio son siempre más difíciles de esterilizar. Además, los dos materiales se esterilizan más rápido cuando están limpios y después del tercer lavado esa diferencia es mínima.

El principio de prehumidificación bajo vacío permite una penetración más profunda de la humedad en los materiales y participa aumentando la dinámica de la difusión. Destacamos la consideración de este factor, porque ha sido motivo de controversias desde los trabajos iniciales de Kaye y Phillips que recomendaron una H. R. de 33%, mientras Ernst y Shull (48), Perkins y Lloyd (52) y Mayr (50) presentaron pruebas experimentales de que la eficacia de la esterilización aumenta con la humedad, condición actualmente reconocida como válida y en la práctica tanto el O.E. como el vapor de agua aumentan en forma recíproca su penetración a través de las películas, sobre todo de plásticos. Este hecho ha sido observado por Ernst y cols. (51) cuando un sobre de polietileno cerrado se coloca en el esterilizador con elevada H. R. ésta no difunde a través de la película, pero cuando se adiciona O.E. al sistema, se pueden apreciar gotas de agua en el interior, actuando como portador. La recíproca es cierta para materiales poco permeables al O.E. (nylon^{MR}, celofán^{MR}).

é. *Cambios en la Concentración del O.E. Durante el Proceso*

Aunque no se habían mencionado anteriormente variaciones sensibles en la concentración del O.E. en la mezcla durante la esterilización, Satas (68) ha realizado determinaciones muy cuidadosas en un equipo seguro para evitar pérdidas por difusión. Sus resultados demuestran:

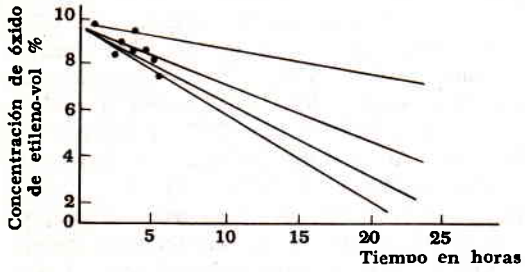


FIG. 35.30. Eliminación de óxido de etileno de un esterilizador vacío de laboratorio a diferentes temperaturas y superficies húmedas para absorción de gases (68) (*Reproducido con autorización de American Pharmaceutical Association*).

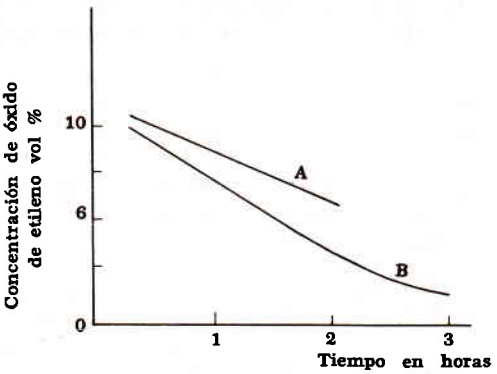


FIG. 35.31. Absorción de óxido de etileno por algodón en un esterilizador de laboratorio a 140°F (68) (*Reproducido con autorización de American Pharmaceutical Association*).

— En el equipo que tiene como única carga recipientes con agua de superficie y volúmenes conocidos, la pérdida de concentración es muy sensible ya a las 7 h y prácticamente lineal.
La absorción de O.E. aumenta sensiblemente cuando se introduce una carga de algodón.

—Si la carga es humedecida en condiciones bien definidas, la pérdida de O.E., se acelera fuertemente.

— Dos gráficos representativos son las Figs. 35.30 y 35.31.

Se ha estudiado la distribución del O.E. dentro de la autoclave cuando se le introduce mezclado con CO_2, con freón 11 y freón 12, comprobando la posibilidad de una estratificación en algunos casos peligrosa, que depende además de la forma de ingreso y la temperatura recíproca de la carga y del gas que se introduce. Las mezclas con CO_2 inyectadas a una temperatura similar a la carga, son las que dan resultados más satisfactorios.

f. *Autoclaves para Esterilizar con Oxido de Etileno*

Los equipos que se emplean corresponden a diseños comerciales por lo general producidos en las fábricas tradicionales de autoclaves para vapor. En principio, puede decirse que toda autoclave de ese carácter, dotada de

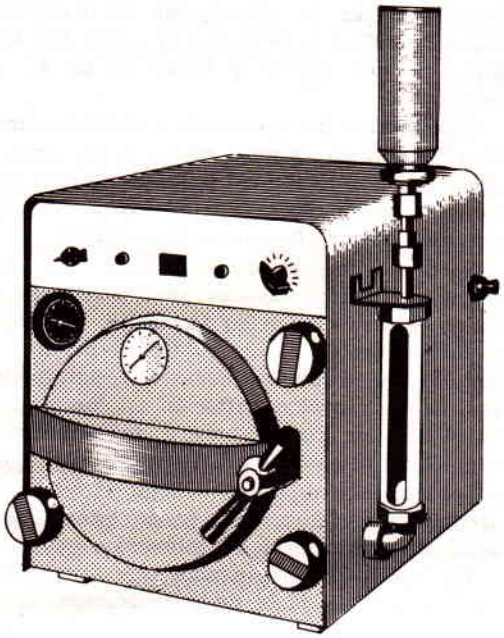


FIG. 35.32. Autoclave pequeño para esterilizar con óxido de etileno, aplicando la mezcla contenida en un tubo, suficiente para cada ciclo

bomba de vacío es útil para trabajar con las mezclas de óxido de etileno que hemos mencionado anteriormente.

En los equipos más pequeños es posible trabajar con tubos de mezcla, cuyo tamaño permite incorporar la cantidad de gas necesario para cada ciclo operatorio. En este caso, no existe ningún problema en lo que se refiere a la composición de la mezcla que se incorpora al equipo, porque ingresa la totalidad del contenido (Fig. 35.32).

En los equipos mayores, la mezcla está contenida en cilindros de mayor capacidad y se debe dosificar la cantidad a emplear. La concentración varía de acuerdo con las condiciones determinadas por las características del material y los factores mencionados anteriormente, pero está casi siempre dentro del orden de 450 a 900 mg de óxido de etileno puro por litro de autoclave (Fig. 35.33).

Dadas las características de las mezclas, se debe diferenciar las que corresponden a un diluyente gaseoso (nitrógeno, anhídrido carbónico) de los diluyentes clorofluorados, que son líquidos a la temperatura y presión del cilindro, con absorción de calor al cambiar de estado. No conviene calentar los cilindros, sino transferir la carga necesaria a un tanque intermediario que se puede calefaccionar de preferencia por circulación de agua caliente a través de un serpentín o doble pared, con lo que se obtendrá un ingreso homogéneo de gases a la cámara de la autoclave.

g. *Ciclo de Esterilización*

La carga de la autoclave se puede preparar con las mismas consideraciones que hemos establecido para la esterilización por vapor, asegurando la posibilidad de que la mezcla gaseosa se distribuya uniformemente en todos los sectores, favoreciendo su difusión y convección.

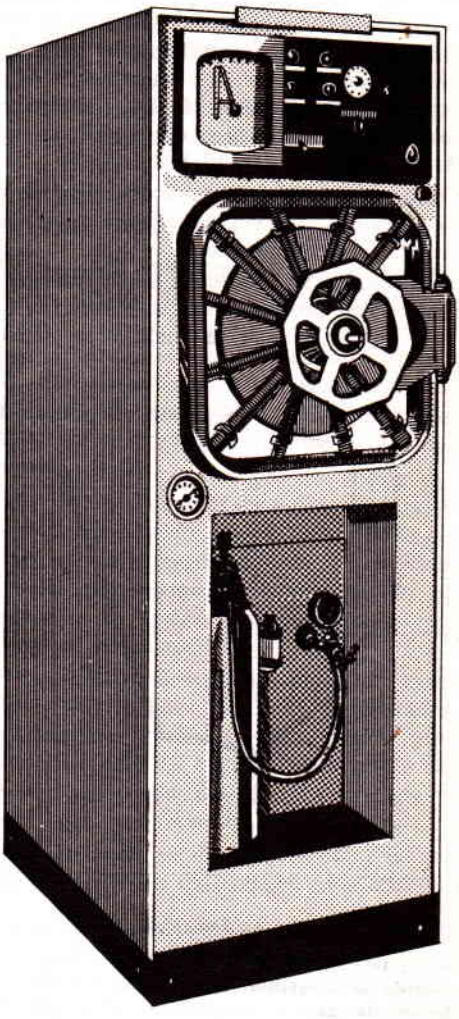


FIG. 35.33. Autoclave mayor con mezcla esterilizante contenida en cilindros.

La naturaleza de los materiales hace necesario protegerlos de la infección posterior, precaución que se simplifica teniendo en cuenta que se los puede envolver en sobres o sacos de polietileno, que se cierran herméticamente al calor después de haber eliminado por compresión la mayor parte del aire que pueda quedar en el interior. También puede dejarse una abertura en el envase, que permita la salida del aire a través de una torunda de algodón, que actúe como filtro.

Una vez cargada la autoclave y establecidas las condiciones de temperatura y humedad, se procede a dar vacío para eliminar, en la forma más completa posible, el aire de la cámara y el que pueda estar ocluido en los materiales. Se deja un periodo para estabilizar la presión y se rompe el vacío con el ingreso de la mezcla esterilizante, dejándola actuar durante un periodo variable de acuerdo con la consideración de los factores tratados anteriormente, pero que por lo general está entre las 6 y las 12 h.

Cuando se trate de reducir los tiempos por debajo de ese periodo, es conveniente hacer controles experimentales.

Al terminar, se procede a hacer nuevamente vacío, con preferencia con bomba de anillo de agua, ya que la mezcla se elimina así disuelta, se deja un periodo de 15-30 min para favorecer la eliminación de óxido de etileno residual y se rompe el vacío por ingreso de aire estéril a través de un filtro seguro.

Este ingreso de aire puede emplearse como sistema para la "purga" de la carga, asegurando la eliminación del óxido de etileno residual y puede repetirse a los efectos de lograr una mayor eficacia en ese sentido.

Se debe recordar que el caucho, los silicones y algunos plásticos son resistentes a ceder los restos de óxido de etileno. También se debe tener en cuenta el destino del material, ya que si las cantidades son significativas, puede provocar irritación en las manos en el caso de los guantes, o inflamaciones venosas en el caso de los catéteres.

Por ese motivo conviene dejar el material al aire libre 24 h después de esterilizado, antes de colocarlo en su sobreenvase.

En la Fig. 35.34 se expone una interpretación gráfica del ciclo de esterilización.

35.4. ESTERILIZACION POR RADIACIONES IONIZANTES

La incorporación a la medicina humana de materiales termolábiles de naturaleza só-

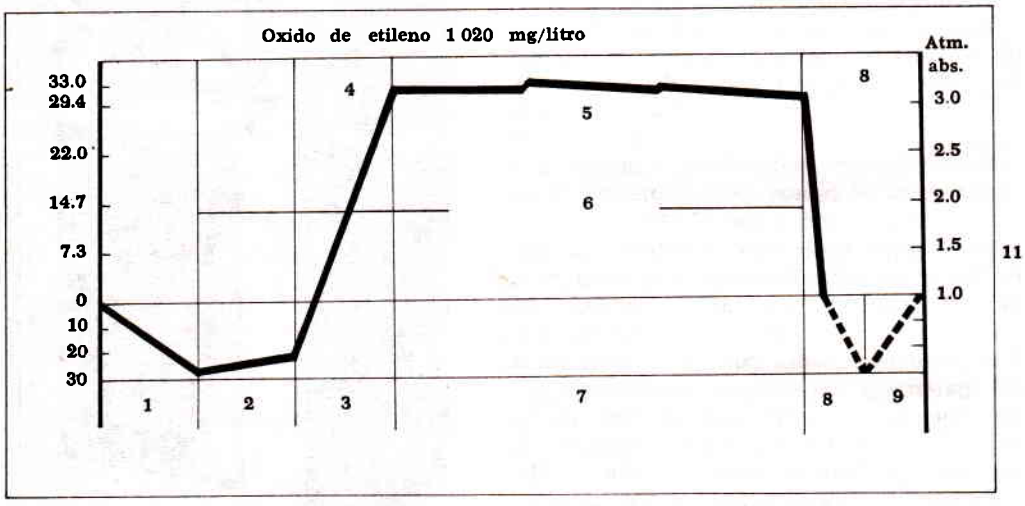


FIG. 35.34. Ciclo de esterilización por óxido de etileno.

1. Vacío inicial.
2. Periodo de estabilización.
3. Carga de gas.
4. Hora de partida.
5. Periodo en que se mantiene la presión del gas.
6. Humedad controlada, 40/50%.
7. Horas de exposición.
8. Vacío terminal.
9. Vacío posterminal.
10. Condiciones de la cámara-presión (libras por pulgada cuadrada).
11. Atmósferas-presión absoluta.

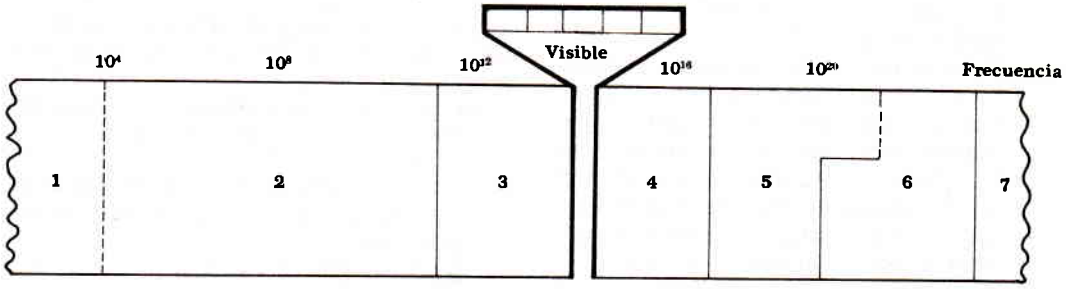


FIG. 35.35. Espectro electromagnético.

1. Ondas eléctricas.
2. Ondas de radio.
3. Infrarrojo.
4. Ultravioleta.
5. Rayos X.
6. Radiaciones gamma.
7. Radiaciones cósmicas.

lida, especialmente prótesis a base de plásticos y suturas quirúrgicas, ha hecho necesaria la búsqueda de métodos para esterilización en frío.

Esto ha determinado la aparición de los métodos de esterilización por gases descritos en el título anterior, y por radiaciones ionizantes, definiendo como tales a las radiaciones que son capaces de separar electrones de los átomos, produciendo iones positivos. Estos electrones desplazados pueden unirse a otros átomos, formando iones negativos; si el electrón recibe energía insuficiente para ser separado, pero se desplaza de su órbita a otra vecina, lo que se produce es un átomo excitado.

Una clasificación de las radiaciones por su naturaleza permite ordenarlas en dos grupos: electromagnéticas y partículas.

A las primeras podemos ilustrarlas con el esquema de Proctor y Goldblith (64) (Fig. 35.35.)

Las radiaciones que se emplean en la práctica pertenecen al grupo de las radiaciones ionizantes, cuya técnica ha visto facilitada su aplicación, en esta era atómica, por la disponibilidad de grandes concentraciones de radiaciones, ya sean producidas por los aceleradores de partículas o por radioisótopos.

Entre las ventajas que tales métodos presentan, pueden considerarse las siguientes:

— Se esteriliza a temperatura ambiente y en algunos casos a temperaturas extremadamente bajas.

— No produce alteración de los caracteres organolépticos (alimentos), aunque hay excepciones.

— El recipiente puede ser construido también con materiales de baja resistencia térmica.

— No produce alteración de características químicas, aunque existen muchas excepciones.

— En algunos casos puede irradiarse el material terminado y aun envasado.

En general, todas las formas de energía ionizante, desde las radiaciones ultravioleta, rayos X, rayos gamma, electrones de alta energía, protones, partículas alfa o neutrones, tienen un mecanismo similar y son capaces a dosis adecuadas, de destruir cualquier forma de vida, principalmente la de los microorganismos.

La cantidad de energía ionizante que se requiere, depende de varios factores: la naturaleza de la energía misma, la sensibilidad del microorganismo, su concentración en el medio, la naturaleza del medio y las condiciones de irradiación.

La irradiación puede producir también efectos indeseables sobre las propiedades de la sustancia irradiada, efectos que pueden ser controlados en alguna medida por la selección apropiada del tipo de energía ionizante y las condiciones de aplicación.

Por lo tanto, se deben establecer las bases para la selección del método más apropiado:

— Es conveniente usar sólo los agentes ionizantes que provoquen la aceleración de los electrones. Los protones, partículas alfa, neutrones y otras partículas nucleares que aceleran los protones no son convenientes, ya que pueden produ-

cir radiactividad artificial en los materiales tratados.

— De esas radiaciones, la luz ultravioleta no puede emplearse para la esterilización de materiales sólidos, pero sí para fluidos, especialmente cuando se trata de soluciones límpidas, ya que en otras condiciones su penetración es muy baja.

— Los rayos X tienen una penetración más elevada, pero sólo menos del 5% de la energía primaria se transforma en radiaciones de ese carácter. Por otra parte, se requiere mucho tiempo para la esterilización. También debe tenerse en cuenta la disponibilidad práctica de equipos y el costo para proceder de una manera segura y económica al aprovechamiento de la energía necesaria. Al hacer la descripción, en particular, señalaremos las ventajas o inconvenientes de cada método y de los equipos empleados.

— También tiene importancia que el método permita la irradiación del material en cualquier estado: sólido, líquido, gaseoso, y en formas particulares de esos estados: congelado, liofilizado, emulsionado, coloidal, etc.

— Los *rayos catódicos* producen electrones que, acelerados, actúan como las radiaciones beta. Su producción se hace con un elevado aprovechamiento de la energía (75%) y producen la esterilización con rapidez, aunque su penetración es menor que la de los rayos X de un voltaje similar.

— Las *partículas alfa*, aunque son ionizantes, tienen pequeña penetración en la materia, aproximadamente la de la luz ultravioleta y no se usan en esterilización.

Por lo tanto, desde el punto de vista práctico, la esterilización por radiaciones debemos limitarla a las siguientes:

- Luz ultravioleta para la esterilización de líquidos o soluciones transparentes y de gases sin polvo en suspensión.
- Radiaciones beta.
- Radiaciones gamma.

A. Luz Ultravioleta

a. *Naturaleza y Propiedades*

La luz ultravioleta está constituida por fotones de baja energía intrínseca. La línea de 2 537 Å del arco de Hg corresponde a una energía de fotones de aproximadamente 5 electrón voltios.

Los rayos correspondientes a la zona ultravioleta pueden ser divididos en:

— 3 150 — 4 000 Å—Corresponde a la de las radiaciones solares, tal cual llegan a la tierra.

— 2 800—3 150 Å—Provocan eritema y pigmentación de la piel.

— 2 800—Fuerte poder bactericida. Provocan eritema y conjuntivitis.

— 2 000—Provocan la formación de ozono en el aire.

La mayor acción germicida se obtiene a 2 650 Å.

La radiación empleada en la práctica es la que corresponde a 2 537 Å producida por la lámpara de Hg y corresponde al 75% de la óptima. Hay que tener en cuenta que la relación entre la intensidad de radiación y tiempo de exposición del material es constante.

Los microorganismos tienen, sin embargo, una resistencia variable que está influida también por el medio donde se encuentran.

En el Cuadro 35.VII se dan algunos valores expresados en milivatios-segundo/cm² para lograr la muerte del 90% de los microorganismos que se expresan, tomados de un cuadro de Soldi y Piliego (69).

En el Cuadro 35.VIII se puede apreciar el incremento necesario de esos valores, cuando se quiere aumentar el porcentaje de inactivación.

Las lámparas germicidas emiten aproximadamente ¼ de la energía absorbida bajo forma de rayos ultravioleta de 2537 Å, rendimiento que es variable con la temperatura, alcanzando un óptimo a 25°C. La potencia germicida se expresa en milivatios referidos a Å. Su duración es del orden de 2 200-2 500 h, (Fig. 35.36). Las variaciones en la longitud de onda determinan acciones variables que se pueden apreciar en el gráfico de la Fig. 35.36.

Los inconvenientes que surgen del empleo de las lámparas germicidas son:

— Producción de ozono en el aire. A este respecto, la única solución se obtiene por la filtración en el tubo de las radiaciones de menos de 2 000 Å.

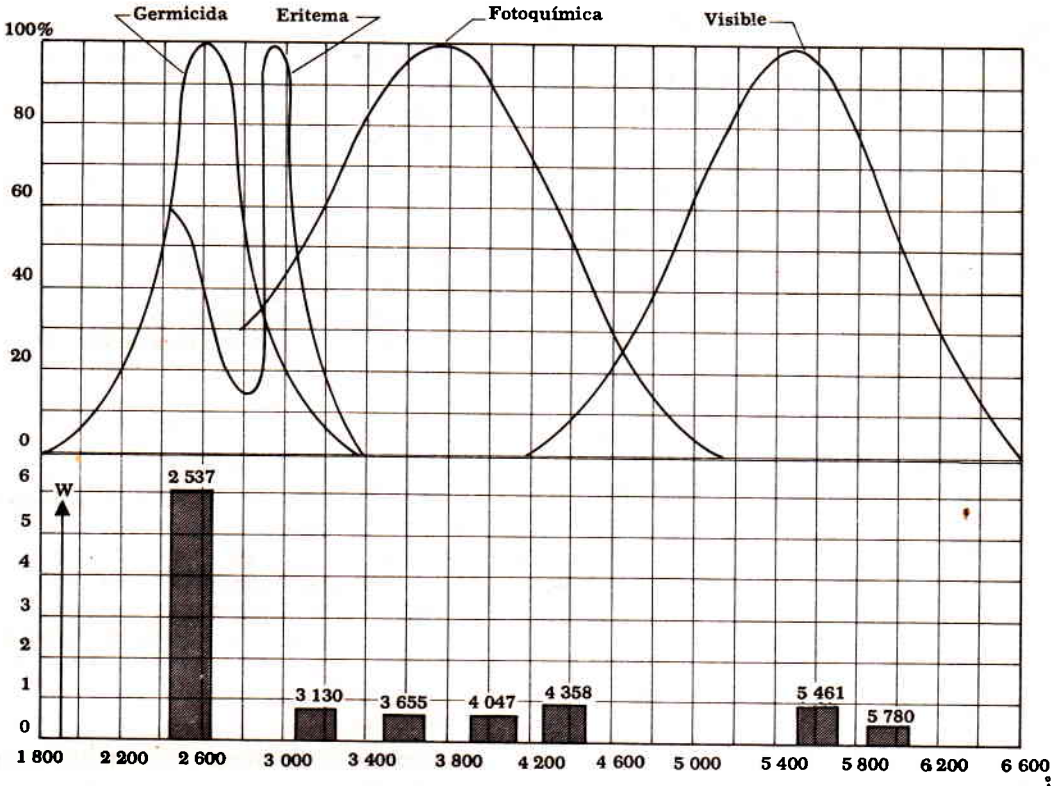


FIG. 35.36. Potencia germicida y otras acciones según la longitud de onda en el ultravioleta (69).

CUADRO 35.VII. MILIVATIOS/SEG/CM² NECESARIOS PARA PRODUCIR LA MUERTE DEL 90% DE LOS GERMENES CON RADIACION ULTRAVIOLETA (69)

Microorganismo	Dosis	Microorganismo	Dosis
Bacillus anthracis	4.52	*Pseudomonas fluorescens*	3.5
S. enteriditis	4.0	*S. typhimurium*	8.0
B. megatherium (veg.)	1.13	*Sarcina lutea*	19.7
B. megatherium (esporos)	2.37	*Serratia marcescens*	2.42
B. paratyphosus	3.2	*Serratia marcescens*	2.2
B. subtilis	7.1	*Serratia marcescens*	0.83
B. subtilis	6.0	*Bac. dysenteriae*	2.2
Corynebact. diphteriae	3.37	*Shigella paradysenteriae*	1.68
Eberthella typhosa	2.14	*Spirillum rubrum*	4.4
Escherichia coli	3.0	*Staphylococcus albus* (veg.)	1.84
Micrococcus candidus	6.05	*Staphylococcus albus* (esporos)	3.3
Micrococcus piltonesis	8.1	*Staphylococcus aureus*	2.18
Micrococcus aphaeroides	10.0	*Staphylococcus aureus*	2.6
Neisseria catarrhalis	4.4	*Staphylococcus aureus*	4.95
Phytomonas tumefaciensi	4.4	*Streptococcus hemolyticus*	2.16
Proteus vulgaris	2.64	*Streptococcus lactis*	6.15
Pseudomonas aeruginosa	5.5	*Streptococcus viridans*	2.0

CUADRO 35.VIII. DOSIS NECESARIA EN MILIVATIOS/SEG/CM² PARA INACTIVAR PORCENTAJES CRECIENTES DE *BACTERIUM COLI* (69)

% de inactivación	Dosis necesaria de U. V. 2 537 Å en mW/seg/cm²
10	0.03
18	0.06
33	0.12
50	0.21
63.2	0.30
80	0.48
86.5	0.60
90	0.69
95	0.90
98	1.17
99	1.38
99.5	1.59
99.8	1.86
99.9	2.07
99.99	2.76

— Conjuntivitis: inflamación molesta aunque reversible, fácil de controlar con gafas protectoras de vidrio común (también lateral).

—Eritema: problema de protección del personal, que se resuelve con vestimenta adecuada.

b. *Aplicaciones*:

— *Esterilización de líquidos y soluciones*: Debe tratarse de líquidos límpidos; la única acción secundaria a señalar corresponde a la esterilización de soluciones aromáticas, en las que pueden alterarse los caracteres organolépticos y algunos aminoácidos.

La profundidad de la penetración eficaz de la radiación en un medio varía, como ya hemos indicado, con las características del mismo: décimas de milímetros en la leche, algunos milímetros en los vinos y decenas de centímetros para las aguas potables poco transparentes.

— *Esterilización del Aire*: Eficaz contra bacterias, hongos y virus. Se puede aplicar en forma de irradiación directa o indirecta. La primera es muy eficaz cuando se trata de zonas claramente delimitadas, pero crea el problema de la protección del personal.

— *Esterilización de superficies*: Sólo por irradiación directa se pueden obtener buenos resultados, pero debe asegurarse el acceso de los rayos a todas las partes del material. No se la recomienda para obtener instrumental estéril, pero sí para mantener equipos o vestimenta antes de su uso.

— *Esterilización por Irradiación Directa*:

1. Con instalación de las lámparas germicidas en el interior del local: se instalan de tal manera que se provoque la reflexión de los rayos hacia la zona alta del local y que desde ésta sean reflejados al resto. Para lograr un resultado eficaz se usan materiales de elevado coeficiente de reflexión en la zona alta y de coeficiente bajo en las zonas inferiores.
2. Empleando un túnel de esterilización con aspiración de aire externo. El túnel, cuya sección y longitud están determinados por el caudal de aire necesario para renovar el del ambiente, se construye generalmente de sección rectangular o circular y debe tener entrada de hombre para permitir la instalación de lámparas, pudiendo aprovecharse también para el acondicionamiento del ambiente. Con ese fin se pueden instalar paneles de calefacción, refrigeración, humidificación, además de la cascada de lámparas germicidas. Es necesario colocar filtros para aire en el momento de su ingreso, que aseguren la buena conservación de los paneles y de las lámparas. Debe recordarse que la circulación del aire por el túnel hay que hacerla de tal manera que ingrese al local estéril impulsado desde el exterior y no aspirado, porque de ese modo se crea en todo el sistema una presión positiva que impide el ingreso de aire no estéril por falsas vías.

La Fig. 35.37 permite calcular el número de lámparas necesarias para diversas secciones del túnel, que expresa el grado de esterilización que se pretende. En abscisas está in-

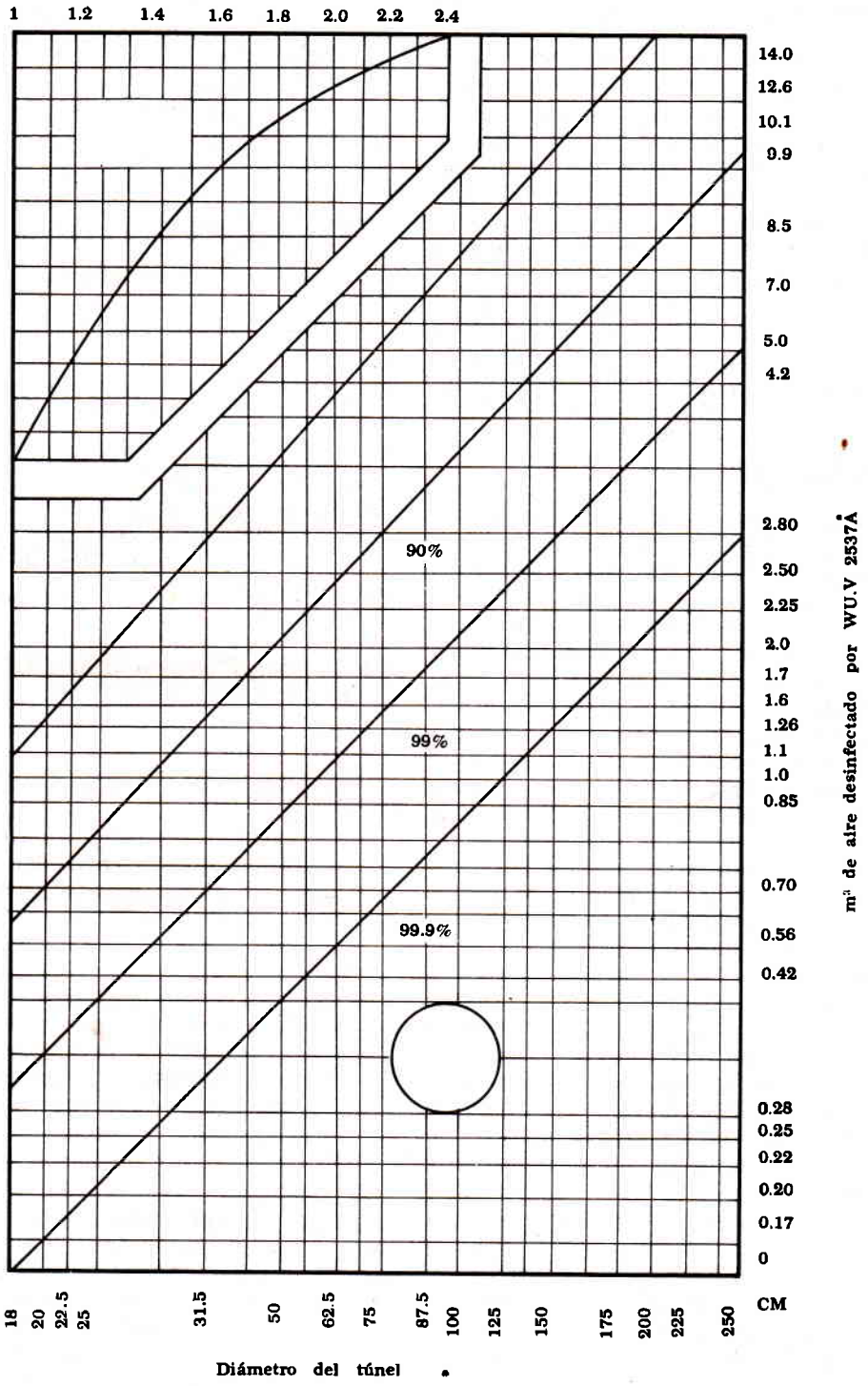


FIG. 35.37. **Diagrama para calcular las lámparas necesarias de radiación ultravioleta (69).**

dicado el diámetro de un túnel circular. Su intersección con la curva anterior da los m^3 de aire que se pueden esterilizar en un minuto por cada vatio de radiación u.v. de 2 537 Å. Los datos valen para el túnel cuadrado o circular. En el caso en que sea rectangular, se multiplica el resultado por un factor de corrección que se toma de las ordenadas del gráfico que está en la parte superior izquierda de la figura y en cuyas abscisas se encuentra la relación de longitud/ancho del túnel.

Recordar que una lámpara de 15 vatios produce sólo 2.9 vatios de irradiación útil y la de 30 vatios, da 7.2. Se puede trabajar en circuito cerrado, con las limitaciones propias de los ambientes confinados.

B. Radiaciones Beta

El empleo de las radiaciones beta se realiza en la práctica con aceleradores de electrones de alto voltaje, radiación que tiene la misma naturaleza que los rayos beta de los cuerpos radiactivos. Su incorporación efectiva se vio limitada por dos condiciones principales: el costo inicial y la poca penetración. A esto debía agregarse la necesidad de personal altamente especializado para su manejo y mantenimiento. Se considera establecido que la ionización producida por una energía de 2 Mev* es suficiente para la mayor parte de las esterilizaciones corrientes. La penetración total demostrada por Foster y Knoweton para esa energía es del orden de 0.4 plg en materiales de la unidad de densidad y que a cada Mev de aumento se produce un incremento de 0.2 de plg en la penetración. Sin embargo, sólo cerca del 60% del espesor penetrado se puede considerar útil para la esterilización; por lo tanto, la penetración esterilizante de un rayo de electrones de 2 Mev sólo puede ser estimada en 0.24 plg de unidad de densidad. Cuando se necesita aumentar la densidad hay que incrementar la energía.

Las curvas de la Fig. 35.38 dan una idea clara de la dosis relativa y su efecto en la penetración.

La esterilización electrónica debe ser exactamente adaptada a un problema concreto y a una línea de fabricación, evitando siempre

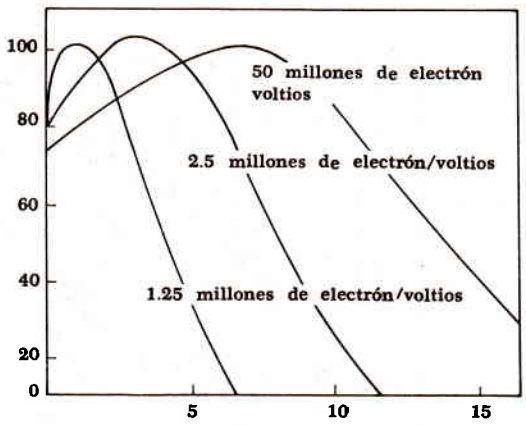


Fig. 35.38. Penetración de radiaciones beta en función de la dosis.

los obstáculos interpuestos entre el objeto a esterilizar y la radiación.

El equipo inicial para aprovechar la acción esterilizante de los electrones acelerados fue el acelerador electrostático de van de Graaff, posteriormente modificado por varias empresas, entre ellas High Voltage Engineering Corporation, que produjo al principio el equipo original y luego un modelo modificado, eliminando las partes móviles de la fuente de alta tensión y el Linac de la Hughes Aircraft Company.

Un acelerador está representado por los siguientes elementos:

1. La fuente de electrones, constituida por un filamento calentado a alta temperatura.
2. El tubo acelerador o haz de electrones, al vacío, sometido a una diferencia de potencial de varios Mev que les comunica una velocidad similar a la de la luz. El tubo termina en una ventana de salida, de metal, para el pasaje de los electrones al aire.
3. Un campo para uniformar el haz y darle una sección rectangular.
4. La fuente de alta tensión.

El acelerador propiamente dicho está encerrado en una envoltura metálica hermética, con un gas aislante (hexafluoruro de azufre). El conjunto se instala protegido por aros de cemento y los objetos circulan por cinta transportadora.

En la Fig. 35.39 se puede apreciar un acelerador de High Voltage Engineering Corporation y en la Fig. 35.40 el esquema de esterilización de un Linac.

* Mev: energía equivalente a la adquirida por el electrón acelerado por un potencial de un millón de voltios.

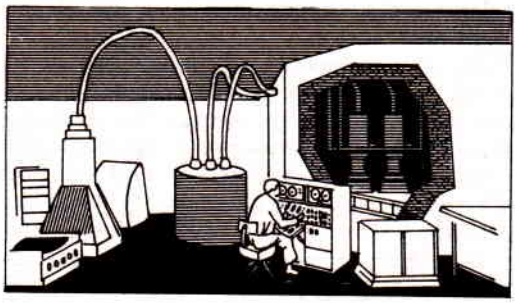


Fig. 35.39. Acelerador de High Voltage Engineering Corporation.

C. Radiaciones Gamma:

El ^{60}Co es actualmente la fuente radiactiva más susceptible de utilización industrial, como también lo es, por otra parte, en radiología con telecobaltoterapia. Produce una radiación gamma de 1.27 Mev de energía media, suficiente para penetrar los objetos más espesos. Además, su vida media es prolongada, puesto que el periciclo del ^{60}Co es de 5 años y la actividad antibiótica de los rayos es muy grande.

Un esquema simple puede obtenerse observando el funcionamiento del Gammacell 220 de la Atomic Energy of Canada. Irradiador de laboratorio cargado con ^{60}Co, con una actividad total de 24 000 curies, que corresponden a una dosis de 2×10^6 roentgens por hora en el punto central de la cámara de irradiación y que satisface las medidas de protección indicadas por la International Commission on Radiological Protection y la U. S. National Committee on Radiation Protection.

La unidad de radiación está constituida por una cápsula alargada de acero inoxidable para almacenar el ^{60}Co. Estas unidades se disponen en forma concéntrica de manera de formar un anillo, que deja en su interior la cámara para irradiar. En esas condiciones y por aislamiento con plomo, la fuente es inaccesible al personal que la utiliza.

El material a irradiar tiene acceso por un cilindro de plomo a través del cual se hace llegar la cámara que contiene la muestra. Esta cámara, también cilíndrica, se construye de aluminio anodizado. Todo el equipo tiene dispositivos de seguridad que impiden los accidentes por errores de operación.

Los equipos industriales funcionan sobre el mismo principio con detalles de instalación que indicaremos en algunos aspectos de importancia, tomando como base una planta proyectada por la Nuclear Chemical Plant Ltd. de Londres. Para una instalación prevista con una carga de 40 000 curies se puede calcular que si se aplica la esterilización a un material con una densidad de 0.24 g/cm^3 se puede lograr el tratamiento de 13.1 kg/h. La fuente de irradiación también está preparada para alojar los tubos Wantage Standard. El ^{60}Co es almacenado en esos tubos en grupos de 24 "lápices" de acero inoxidable de 0.45 plg de diámetro y 6.26 plg de largo. El peso de Co de una actividad de 6.9 curies/g es de 2 400 g. La carga en el tipo de aparato descrito puede llevarse a 250 000 curies. Cuando la fuente de irradiación es inferior a 100 000, la instalación debe asegurar que la zona sea seca y no requiere ventilación especial; por encima de 100 000 curies se requiere ventilación forzada por aire frío. Para instalaciones mayores debe proveerse refrigeración por agua y se practica bajo el principio de termosifón.

Dispositivos mecánicos permiten la carga, remoción y descarga del material que se quiere esterilizar.

La construcción está diseñada para dar una dosis externa, en operación de menos de 0.25 mr/h, operando con 250 000 curies. El espesor general de las paredes de protección es de 1.68 m., empleando concreto de densidad normal, o sea, 2.32 g/cm^3.

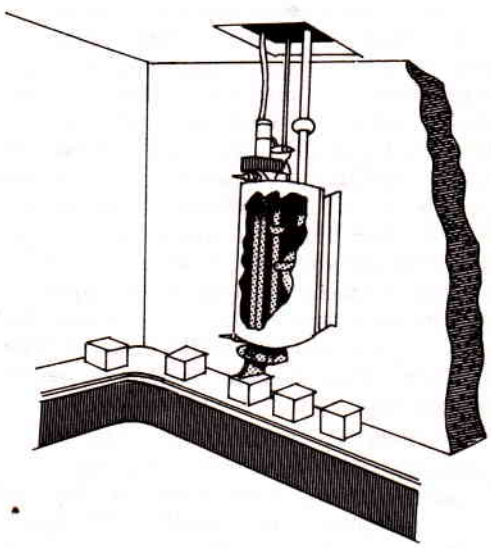


Fig. 35.40. Esterilización realizada por un Linac.

La instalación eléctrica está prevista de tal modo que aun conectada definitivamente para operar, no lo hará hasta pasado un tiempo regulable para evitar olvidos en la cámara de irradiación. Al comenzar a funcionar el ascensor con la carga de ^{60}Co hacia la cámara, se emiten señales sonoras y luminosas que lo anuncian. Un operador encerrado en la cámara por accidente puede detener toda la instalación por contactos de seguridad dispuestos en el interior. Hay mecanismos de control que impiden la apertura de la cámara de la fuente, si hay alguna puerta abierta o a la inversa, que impiden la apertura de ninguna puerta cuando la fuente está irradiando.

Un monitor gamma pone en marcha una alarma cuando el nivel de irradiación de un ambiente se hace excesivamente alto. El elevador que conduce la fuente a la cámara tiene controles de seguridad que incluyen su propia falla por accidente.

Toda la instalación eléctrica es a prueba de incendio y de ninguna manera puede provocarlo, aun cuando por accidente se derramen inflamables en el interior.

Por otra parte, todo el equipo del interior de la cámara está construido con materiales que pueden recibir fuertes dosis de irradiación sin alterarse y que no requieren más que un control anual.

Con respecto a la actividad de la radiación sobre el material, a esterilizar, puede hacerse una consideración de conjunto: en general, las acciones secundarias no son despreciables desde el punto de vista químico, y tienen su origen en la producción de radicales libres con fenómenos de óxido-reducción, polimerización, etc. Cada material a esterilizar en realidad, debe ser motivo de estudio. Se han publicado experiencias concretas sobre los resultados de la esterilización de muchos medicamentos. Tiamina, riboflavina, piridoxina, pantotenato de calcio, nicotinamida, solas y asociadas; ácido fólico, vitamina B_{12}, penicilina, tartrato de efedrina estradiol, novocaína, hormonas hipofisiarias, testosterona, aceto-pregnenolona, acetato de desoxicorticosterona.

En cambio, la esterilización del plasma de origen animal y humano ha dado resultados menos favorables, sobre todo por producir una modificación muy notable del diagrama electroforético, cuando se emplea la esterilización electrónica. Por otra parte, debe aclararse que cuando indicamos que el medicamento conserva su actividad, nos referimos a la valoración analítica, pero en algunos casos aparecen coloraciones notables que deben tenerse en cuenta. Los resultados son altamente satisfactorios para las vacunas y los sueros. Las enzimas son muy sensibles a las radiaciones, en particular la lipasa, hidrolasas y sobre todo la hialuronidasa.

Debe hacerse notar también que, la destrucción de principios activos puede evitarse por el agregado de sustancias protectoras. Así, por ejemplo: si bien la vitamina C es muy radiosensible, puede ser protegida por la nicotinamida, o a su vez ella protege algunas enzimas. El efecto protector se puede complementar por otros recursos, así, por ejemplo, las soluciones al estado congelado sufren poco el efecto de las radiaciones ionizantes, ya que los radicales libres producidos por la irradiación no pueden difundir y afectar otras moléculas. Fuera de ese límite, la temperatura tiene poco efecto sobre el número de microorganismos destruidos, aunque no se puede decir que esa influencia sea totalmente despreciable.

La aplicación a las suturas quirúrgicas ha despertado el mayor interés, ya que sus propiedades más importantes: resistencia, elasticidad, tenacidad, son mucho más respetadas por este método que por el calor. Sin embargo, se ha señalado la producción de reacciones secundarias por iones excitados durante la irradiación.

La irradiación de material quirúrgico ha resultado particularmente interesante: gasas, guantes, agujas, pinzas, ampollas, tubos de drenaje sondas arterias artificiales de terilene y, en general, elementos de aplicación quirúrgica descartables.

El acondicionamiento en recipientes plásticos ha permitido ampliar el campo de acción y extenderlo a soluciones inyectables. Mayernik y Daniels demostraron la eficacia de la esterilización con electrones acelerados a través del polietileno, empleando un germen esporulado colocado en el interior de sobres de aquel material, los que a su vez fueron encerrados dentro de láminas de polietileno para adquirir espesores crecientes. Como la penetración varía en orden inverso a la densidad de la sustancia irradiada, en el caso de gasas y algodones, un acelerador de 1.5 Mev permite esterilizar paquetes de algodón hidrófilo de 10 cm de espesor, ya que su densidad es del orden de 0.1.

Debemos también señalar que los vidrios se oscurecen de manera notable en la dosis máxima esterilizante; esto que puede ser un inconveniente para la comercialización, se aprovecha para la dosimetría de las radiaciones. En Francia, Saint-Gobain fabrica un vidrio, el Mev 2, cuyo oscurecimiento es proporcional a la dosis y puede leerse la densidad óptica al fotómetro para determinar la dosis recibida.

Las radiaciones originadas por ^{60}Co tienen la ventaja de su capacidad penetrante, su bajo costo de instalación, la falta de mecanismos que requieran cuidados permanentes de mantenimiento.

Desde el punto de vista estrictamente farmacéutico, hay un campo muy extenso a considerar. Los estudios que se iniciaron a principios de siglo con la aplicación de los rayos X a la destrucción de gérmenes, han llegado en los últimos años a resultados prácticos con el empleo de otras radiaciones. Se debe completar el estudio de la radiosensibilidad de las drogas y las formas farmacéuticas. Sobre este particular, se deben estudiar los factores y condiciones para la corrección de esos efectos secundarios.

También se debe ampliar el conocimiento de la sensibilidad de los diferentes microorganismos, ya que las variaciones individuales son con mucho el factor más importante, a tal punto que pueden ser clasificados de acuerdo a su radiorresistencia. También tiene importancia la concentración inicial de gérmenes y el medio en el que deben ser tratados. Las plantas esterilizadoras exigen un control de gérmenes antes de aceptar material para su esterilización.

Los envases de vidrio al parecer deben ser descartados y si se quiere orientar la producción de tal manera que se evite todo trabajo aséptico, haciendo la esterilización al final del proceso, debe estudiarse más detenidamente el comportamiento de los plásticos. Debemos recordar que el cloruro de polivinilo se descompone liberando ácido clorhídrico, a tal punto que se le emplea también para controlar la irradiación colocando junto a etiquetas impresas con indicadores cuyo cambio de color ponga de manifiesto la intensidad de la irradiación.

Con lo que llevamos dicho hasta aquí, la situación de la esterilización puede expresarse en el siguiente resumen:

— Los métodos de esterilización por el calor deben ser los de elección para los materiales que pueden soportarlo. Se sobreentiende aplicados con un concepto claro de la función del aire y de la importancia del tiempo y la temperatura.

— La esterilización por gases o por radiaciones sólo debe quedar limitada a los materiales termolábiles sólidos, ya que para las soluciones termolábiles consideramos más indicada la esterilización por filtración, cuidando los efectos de la adsorción.

— Para la esterilización de prótesis, materiales quirúrgicos, suturas, perfusores y tejidos plásticos, se pueden aplicar con seguridad los métodos de esterilización por gases o radiaciones.

— De acuerdo con los conocimientos adquiridos, es preferible recurrir en primera instancia a la esterilización por gases para resolver este tipo de problemas, por requerir una menor inversión, ser de más fácil aplicación y con menores efectos secundarios.

— En el caso de tener que recurrir a la esterilización de materiales sólidos por radiaciones, es preferible hacer uso de las radiaciones gamma con una fuente de ^{60}Co, organizando el trabajo en operaciones continuas a los efectos de un aprovechamiento cuantitativo de la energía disponible.

35.5. ESTERILIZACION POR FILTRACION

La filtración es una operación fundamental que el farmacéutico practica desde los tiempos más remotos, en forma artesanal. La evolución de su conocimiento desde el punto de vista técnico, ha permitido integrar los factores que la componen con el carácter de operación unitaria, y lograr normas correctas para resolver los más diversos problemas de filtración, ensayo de materiales filtrantes, selección de filtros, empleo y valoración de los auxiliares de filtración, etc.

La aplicación de la filtración a la esterilización de fluidos es una de las consecuencias de esos estudios, cuya aplicación con este fin permite la separación física de los microorganismos del medio líquido o gas que

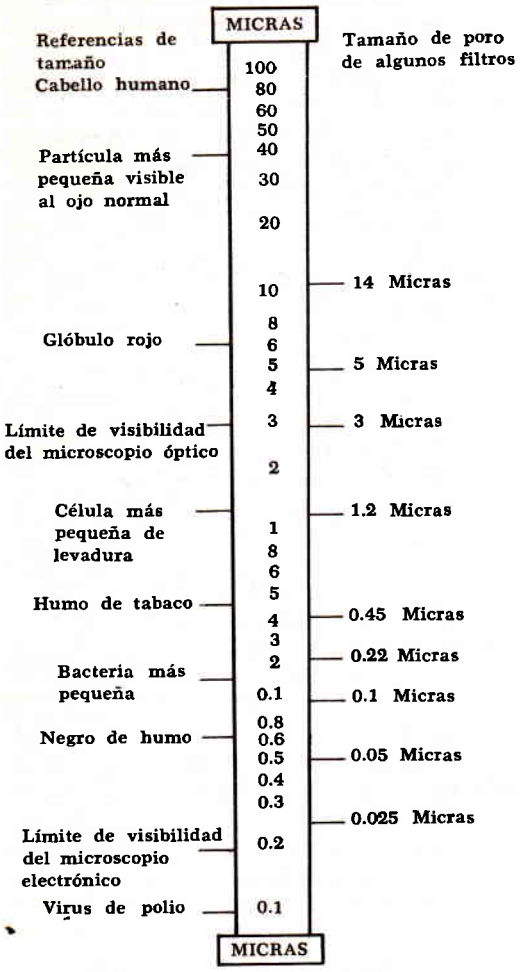


FIG. 35.41. Tamaño de poros de algunos filtros y su relación con el de distintos agentes y elementos figurados (65). (*Cortesía de Millipore Corporation.*)

los contiene por un dispositivo poroso que los retiene por acción mecánica fundada en el tamaño de los poros y por adsorción. La Fig. 35.41 suministra una demostración gráfica del tamaño de partículas y su relación con la esterilización.

La aplicación se puede dividir en dos grandes grupos:

— Esterilización de líquidos, agua, agua destilada y soluciones para uso inyectable.
— Esterilización de gases, en particular de aire y su extensión a la esterilización de ambientes.

A. Esterilización de Líquidos

Los filtros que se aplican con este destino responden a diversas formas y composición química y deben reunir las siguientes condiciones:

— No alterar la composición ni los caracteres organolépticos del líquido que pasa por él. No ceder materiales solubles al líquido.
— Tener una porosidad uniforme en toda su superficie, sin determinar mucha pérdida en el flujo del líquido.
— Retener los gérmenes con seguridad.
— Soportar las diferencias de presión necesarias para obtener un caudal eficaz y no sufrir alteraciones estructurales por acción de las soluciones.
— Ser fácil de limpiar o de preferencia descartable.
— Soportar la esterilización por el vapor a 121°C.
— Económico, no sólo en su costo directo, sino también en las maniobras de preparación y empleo.

Debe considerarse que la filtración farmacéutica corriente es de elevada eficacia y que por lo común retiene todas las partículas de más de 5 micrones. El paso hacia una retención de partículas del tamaño correspondiente a los microorganismos se dio al principio con materiales cerámicos como porcelanas no vitrificadas, vidrio poroso y placas de asbesto. Cada uno de esos tipos presentó dificultades propias, que se superaron practicando tareas especiales de limpieza, lavados químicos previos a la filtración y el empleo de dispositivos para la retención de partículas. La aparición más reciente de las placas y sobre todo de las membranas descartables para filtración, las ha transformado en el elemento de elección para la preparación de los filtros destinados a la esterilización de soluciones parenterales. No presentan dificultades para regular el grado de eficacia en la retención de partículas —seleccionando la porosidad adecuada—, no presentan fenómenos de absorción ni adsorción, no ceden elementos extraídos a la solución desde el punto de vista químico ni físico y manejadas con prudencia mantienen su estructura sobre soportes metálicos cuando son sometidos a la esterilización por vapor o por gases.

La resistencia que determina una pérdida de carga en la solución a filtrar puede ven-

cerse por el empleo de bombas impulsoras del líquido, por presión ejercida sobre el recipiente donde se ha preparado la solución o por vacío, aunque no es recomendable, desde el recipiente de recolección del líquido estéril. Indudablemente, la resistencia es mayor a medida que se emplean membranas de poros más finos. Casi siempre se usan membranas con poros de 0.22 o 0.45 micrones (66), pero los fabricantes proveen materiales que pueden variar su porosidad entre 12 micrones y 5 milimicrones. Pueden emplearse las de mayor tamaño como prefiltros, dejando para las de cerca de 0.22 micrones la esterilización propiamente dicha, evitando que obturen sus poros con rapidez.

Por otra parte, el aspecto mecánico de la construcción del filtro ha sido perfeccionado en forma continua, para asegurar una aplicación correcta de los septos filtrantes, evitando las infecciones secundarias, operando con seguridad y limpieza cuando se aplica sobrepresión, evitando ángulos muertos y juntas innecesarias. Todo el equipo es construido en material pulido e inalterable en todas las superficies que entran en contacto con el líquido. Cuando se trata de filtros que trabajan con placas de materiales fibrosos, se les dota de un dispositivo para retener las partículas que se pueden desprender. Consideramos de interés ilustrar, además, este tema con sistemas provistos de placas para prefiltración esterilizante y placas con filtros a membrana como filtración final esterilizante (Figs. 35.42, 35.43 y 35.44 y Fotografías 35.3 y 35.4).

En la práctica de esterilización por filtración de soluciones, la aplicación más común es la destinada a la preparación de inyectables en solución acuosa, fraccionada en ampollas. Desarrollaremos el proceso completo en lo referente a la operación de esterilización.

Se esteriliza por separado el filtro armado, de preferencia por vapor a 121°C durante una hora, o en su defecto por óxido de etileno con todas sus conexiones dispuestas de tal manera que permitan seguro acceso del vapor o del gas y protegido de la sobreinfección una vez retirado de la autoclave, poniendo particular precaución de seguridad en aquellas

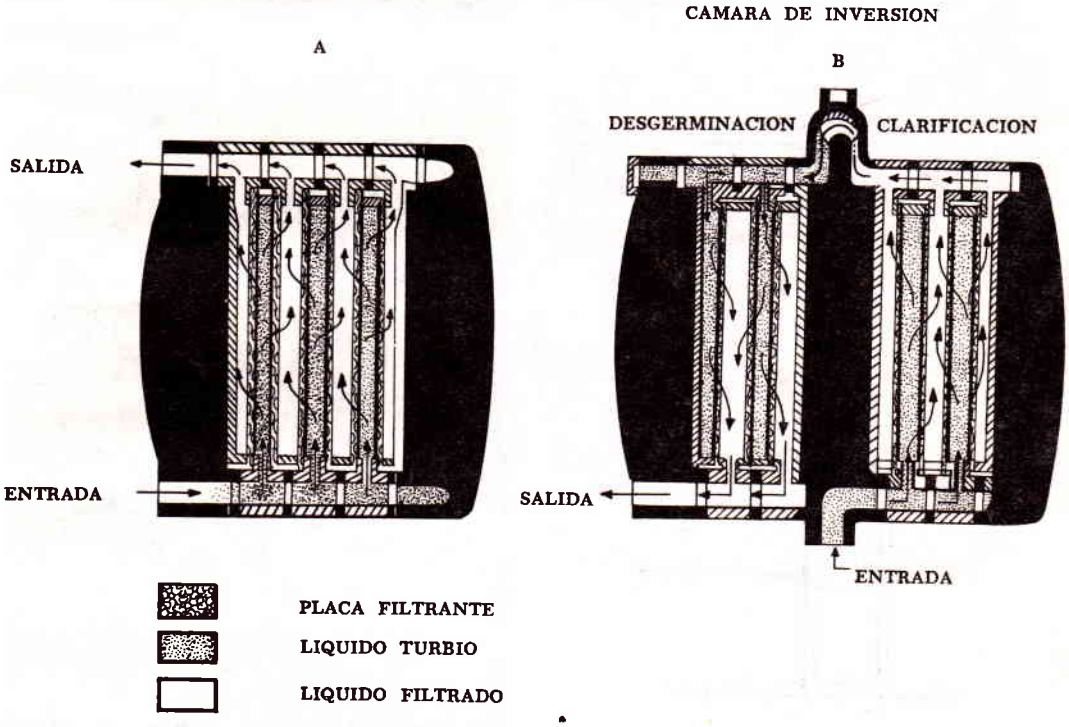


FIG. 35.42. A. Representación esquemática del proceso de filtración para clarificar como para la eliminación de microorganismos. B. Representación esquemática del proceso de filtración empleando una cámara de inversión (70). (*Cortesía de Seitz-Werke GmbH, Alemania*).

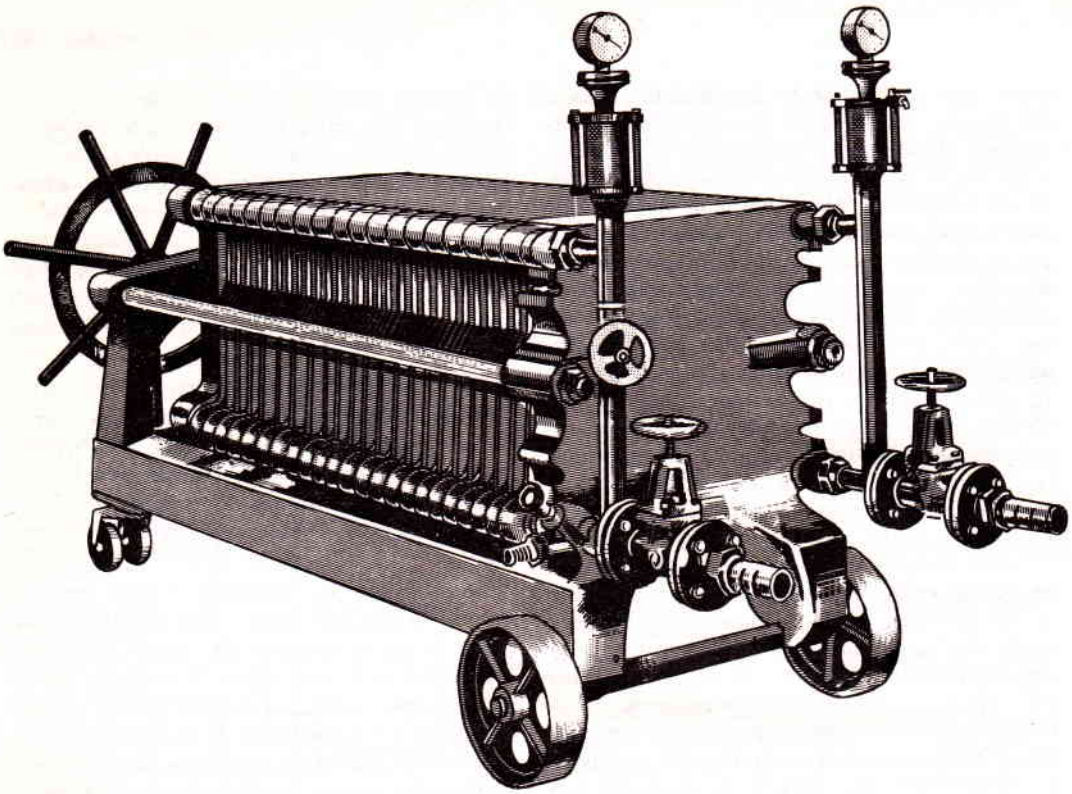


FIG. 35.43. Filtro a placas armado (70). (*Cortesía de Seitz-Werke GmbH, Alemania*).

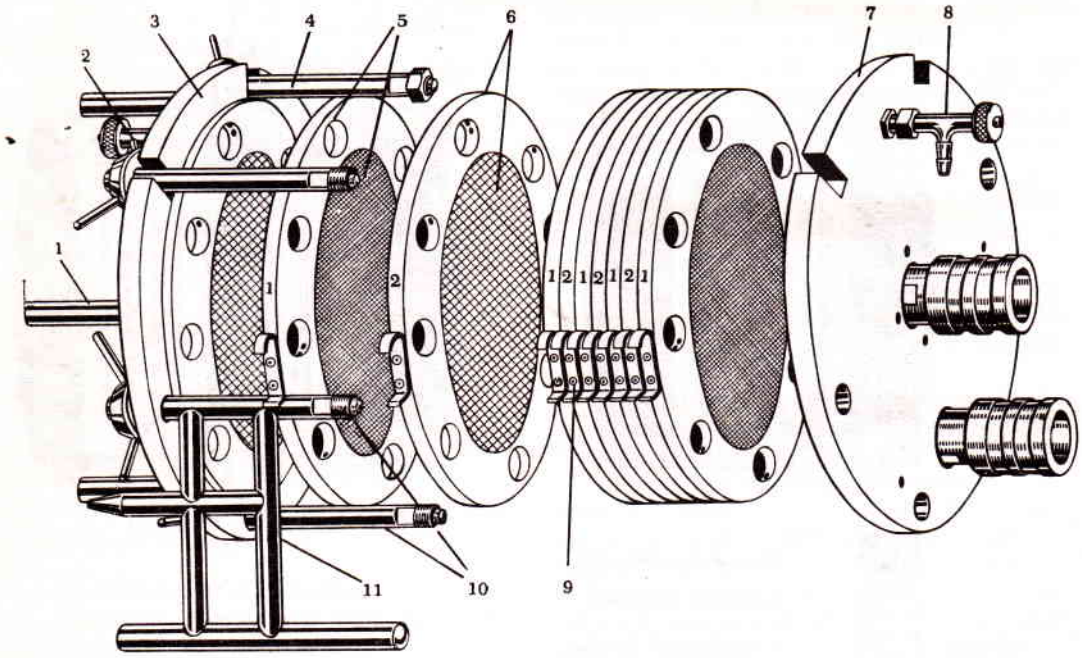
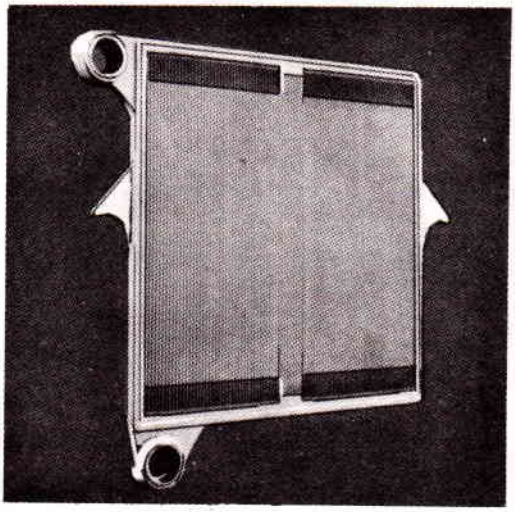
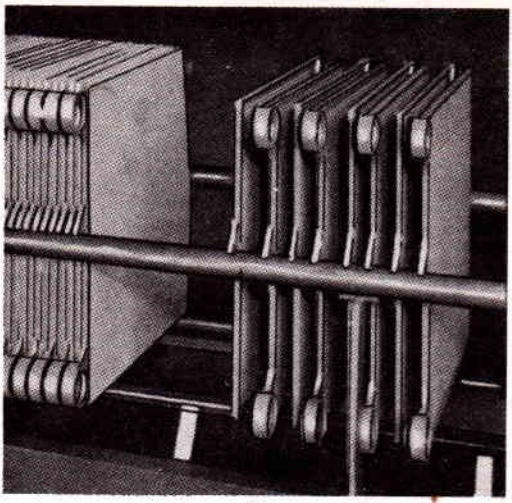


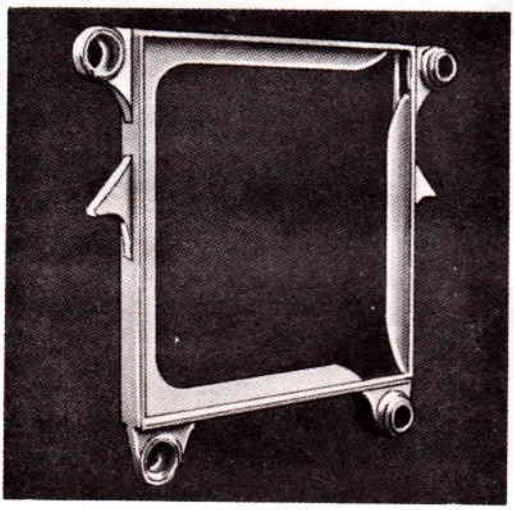
FIG. 35.44. Esquema de un filtro a membrana. 1, base; 2, eliminación de aire (también extracción de líquido no filtrado); 3, tapa; 4, perno para desmontar; 5, placa de malla fina con sus perforaciones; 6, placa de malla gruesa; 7, plato; 8, válvula para tomar líquido de prueba; 9, gancho que se aplica al soporte; 10, perno; 11, soportes (42). (*Cortesía de Sartorius Membranfilter GmbH, Alemania*).



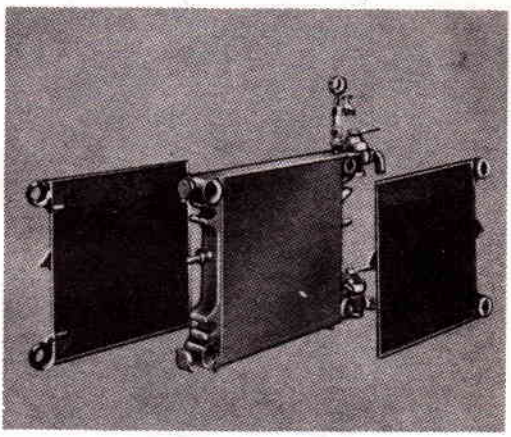
A



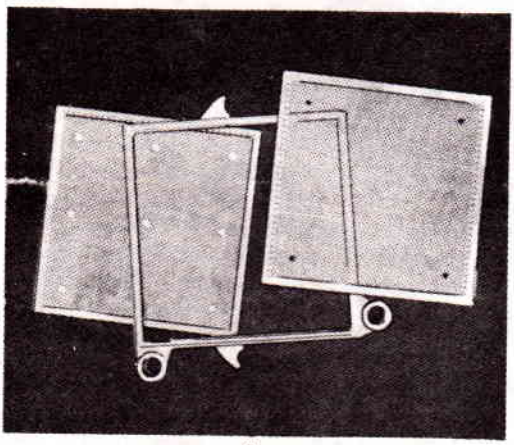
D



B

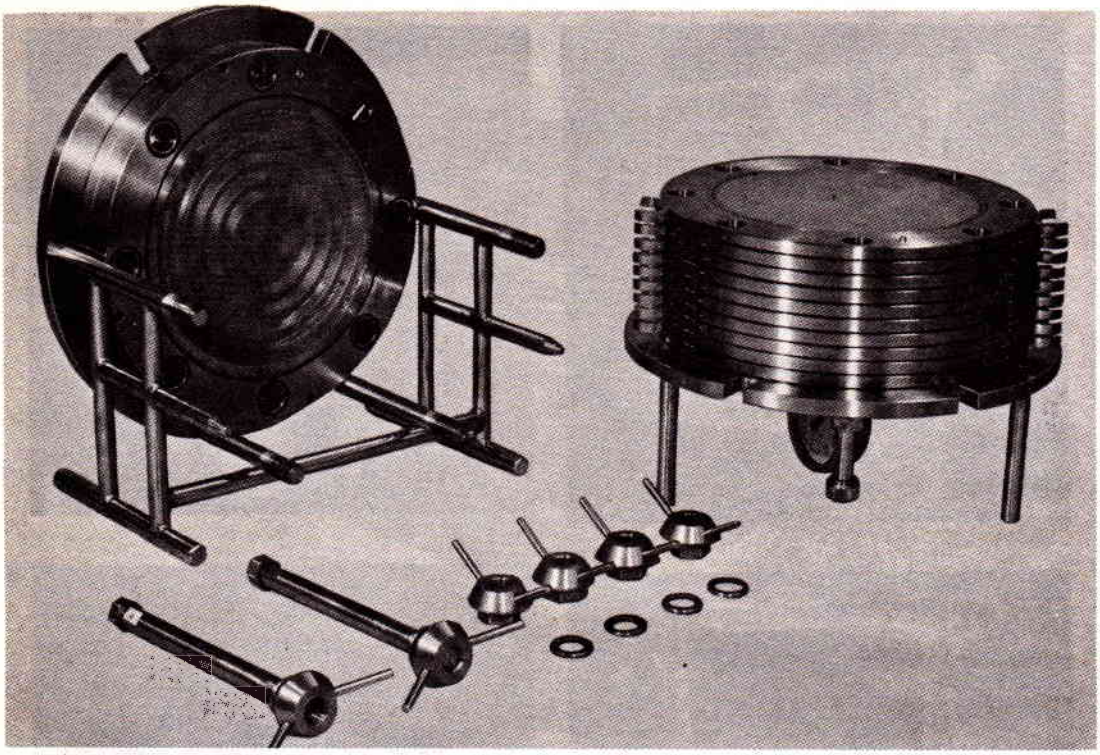


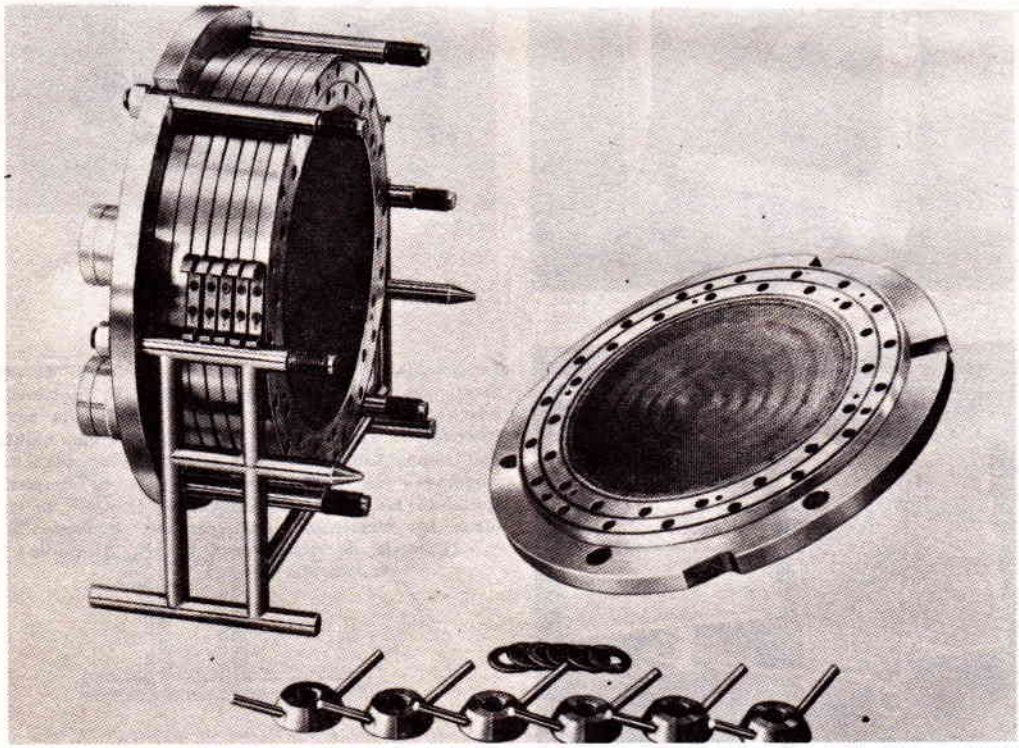
E



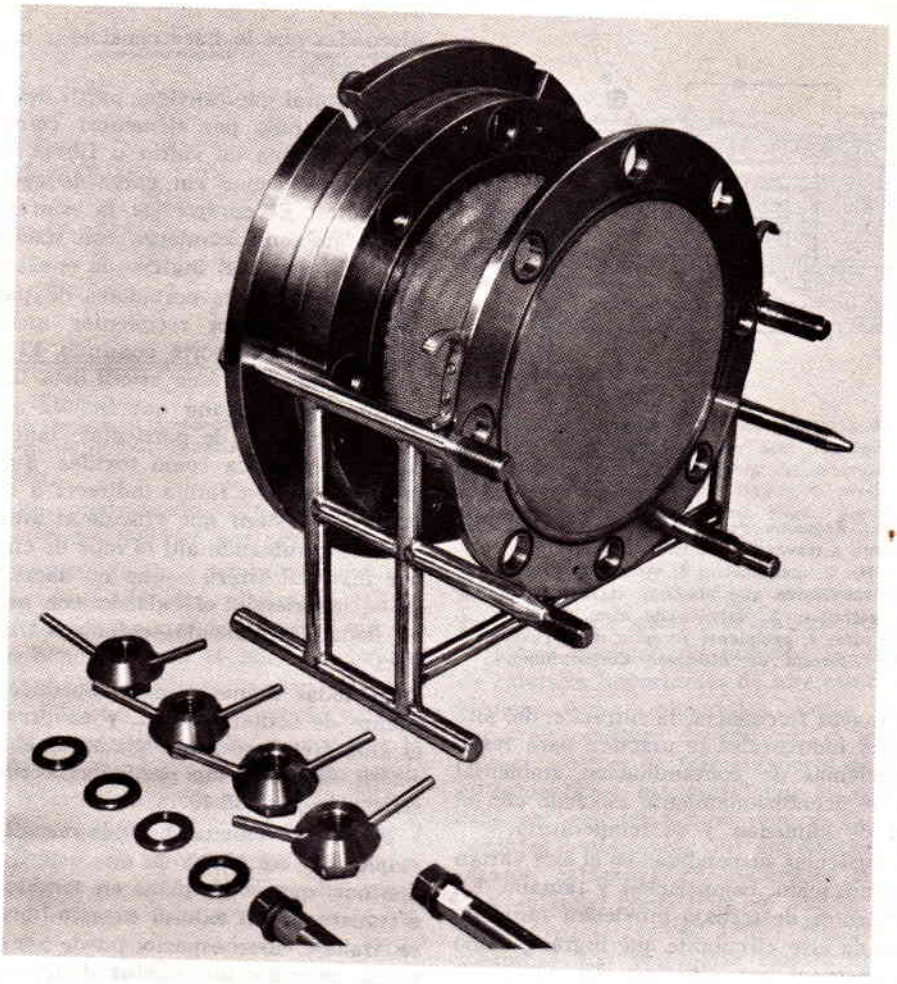
C

FOTOGRAFÍA 35.3. Elementos de un filtro. A, elemento de aleación de metal ligero; B, la cámara hueca correspondiente; C, permite apreciar la construcción de un elemento de acero al cromo-níquel-molibdeno. Estos elementos llevan unas planchas perforadas de fácil extracción para su limpieza. Quitando las planchas perforadas (D y E) se emplean los elementos como cámaras huecas (70). (*Cortesía de Seitz-Werhe GmbH, Alemania*).





Fotografía 35.4. En ésta y en la siguiente página se muestran tres vistas de un mismo filtro a membrana (42). (*Cortesía de Sartorius-Membranfilter GmbH, Alemania*).



FOTOGRAFÍA 35.4. (*Continuación.*)

conexiones que corresponden a la conducción del líquido después de filtrado.

El líquido a filtrar se recibe en frasco estéril, que se conecta asépticamente al filtro por uniones flexibles estériles, reduciendo la maniobra de conexión al mínimo indispensable y se practica en área estéril.

Un ejemplo de ensamblado del filtro con el tanque de preparación de la solución y con el frasco de recepción se puede apreciar en la Fig. 35.45.

Es necesario trabajar con presión positiva, que se aplica al recipiente de preparación generalmente construido en acero inoxidable.

El aparato armado según la Fig. 35.45 que se expone, permite también comprobar la existencia de pérdida en las uniones o roturas en las membranas, controlando la caída de presión en el manómetro o la aparición de burbujas en el frasco de recepción. Más información hallará el lector en el capítulo de Filtración en Superficie.

Terminada la filtración se debe fraccionar la solución estéril en los recipientes definitivos. Esta operación debe hacerse asépticamente en un ambiente estéril, de preferencia en cabinas aisladas de los operarios y dotadas de flujo laminar.

B. Esterilización de Gases

La esterilización de los gases por filtración está vinculada sobre todo con la del aire y se aplica tanto en pequeña escala para uso del aire estéril como agente de presión sobre los líquidos como en caudales mayores en la esterilización de ambientes o en microbiología industrial para proporcionar el oxígeno necesario en la industria de las fermentaciones.

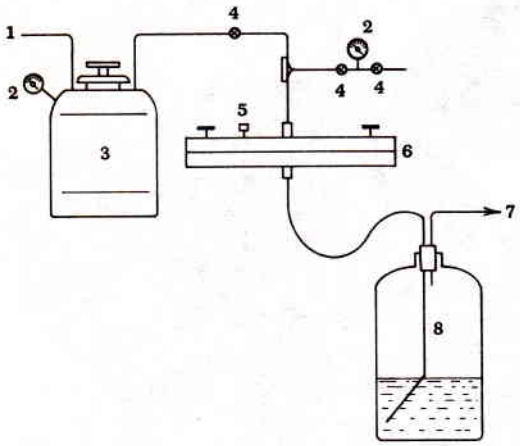


FIG. 35.45. Esquema de la operación de filtración esterilizante a través de un filtro a membrana (65). 1, aire o N_2; 2, manómetro; 3, recipiente presurizado de acero inoxidable que contiene el material a filtrar; 4, válvulas; 5, válvula de aire; 6, filtro; 7, salida de aire; 8, recipiente receptor del líquido estéril. (*Cortesía de Millipore Corporation*).

Con mayor frecuencia, la filtración del aire con fines industriales se practica para resolver problemas de contaminación ambiental y para el acondicionamiento asociado con el control de humedad y de temperatura.

Las partículas suspendidas en el aire varían en concentración, composición y tamaño. En los ambientes de trabajo provienen tanto de la masa de aire circulante que ingresa, como de las personas que allí trabajan.

Este último factor al que no siempre se le asigna la importancia que tiene, queda claramente expresado en el Cuadro 35.IX.

El aire se puede esterilizar por irradiación ultravioleta, compresión adiabática o por filtración. Con destino a los ambientes, el sistema de filtración ha adquirido una seguridad y comodidad de manejo con instalaciones adecuadas que lo hace considerar el sistema de elección.

Es natural que conviene partir del aire limpio, prefiltrado por elementos como filtros metálicos, lana de vidrio o fibras sintéticas o naturales con o sin carga de agentes humectantes. El control de la contaminación de un ambiente comienza con medidas destinadas a evitar el ingreso de envases, cartonería o recipientes portadores de partículas, sustituyéndolas por recipientes metálicos o sistemas de transporte continuo. El personal que trabaja en el área estéril debe llevar una vestimenta adecuada que impida o reduzca la diseminación de partículas, tanto de naturaleza biológica como textiles. Su ingreso debe hacerse en forma indirecta a través de un acceso estéril que vincule el área con el exterior cambiando allí la ropa de circulación por material estéril —que no libere partículas—, cubriendo el calzado con cubrebotas de lienzo esterilizado, cofia y barbijo estériles.

De todas maneras, cada operario es una fuente de contaminación, y su presencia en el área crea torbellinos y aunque el aire sea estéril disemina las partículas conforme lo señala la Fig. 35.46.

Este inconveniente ha sido resuelto con el empleo de corrientes de aire estéril de flujo laminar, que se desplaza en sentido vertical o transversal en todo el espacio libre en que se trabaje. Este espacio puede ser la habitación misma o una cabina donde se realiza solamente la operación en forma aséptica (Figs. 35.47 y 35.48).

En los casos de flujo horizontal, la velocidad del aire es indispensable para evitar la caída de las partículas, evitando contaminaciones cruzadas. Esta velocidad se determina de tal manera que todos los puntos se desplazan en forma paralela y es de 21 a

CUADRO 35.IX. PARTICULAS GENERADAS POR MINUTO POR UNA PERSONA EN FUNCION DE SU ACTIVIDAD

— Sentado sin moverse	100 000	partículas	>	0.3 μ diám
— Sentado moviendo manos y brazos	500 000	*id*	>	*id*
— Desplazando el cuerpo y haciendo movimientos a poca velocidad	1 000 000	*id*	>	*id*
— Parándose o sentándose	2 500 000	*id*	>	*id*
— Caminando a 3 kilómetros/hora	5 000 000	*id*	>	*id*
— Caminando a 6 kilómetros/hora	7 500 000	*id*	>	*id*
— Caminando a 9 kilómetros/hora	10 000 000	*id*	>	*id*

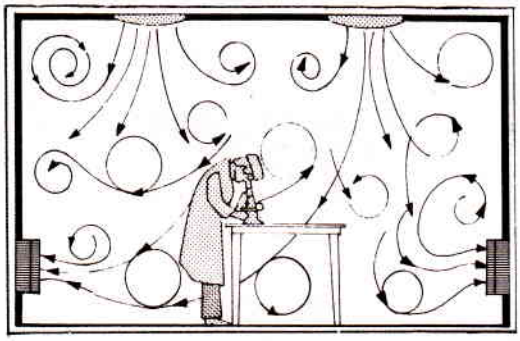


FIG. 35.46. Diseminación de partículas al ingresar una corriente de aire al ambiente (53). (*Cortesía de Filtrar Ingeniería S.R.L., Buenos Aires, Argentina*).

33 m/min, produciendo aproximadamente 120 renovaciones del aire por hora.

El mecanismo de flujo laminar se completa por un filtro de alta eficacia (HEPA) que se coloca ocupando prácticamente toda la pared por donde ingresa el aire a la cabina o habitación. Estos filtros, construidos con fibras de diámetro de un micrón, deben ofrecer una superficie mucho mayor que la sección de ingreso del aire y, por lo tanto, el septo filtrante es profundamente plisado.

Su control admite una penetración de 3 partículas por cada 10 000 de 0.3 μ dispersas por un aerosol en el túnel de prueba, resultando una eficacia del 99.97% para partículas de 0.3 μ. Como ese tamaño es inferior al de los gérmenes más pequeños, se puede considerar aceptable su designación como filtros absolutos. También se ha demostrado su capacidad para retener virus. Roelants y cols. (54) comprobaron la eficacia de los filtros HEPA para eliminar virus del aire,

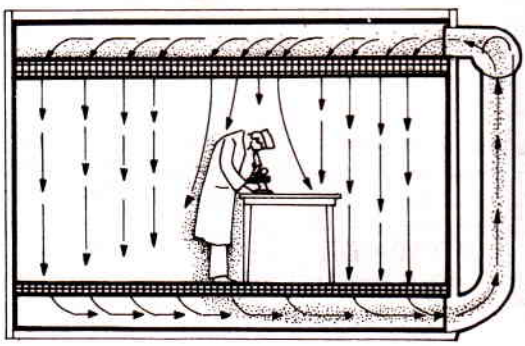


FIG. 35.47. Efecto sobre las partículas del flujo vertical de aire laminar (53). (*Cortesía de Filtrar Ingeniería S.R.L., Buenos Aires, Argentina*).

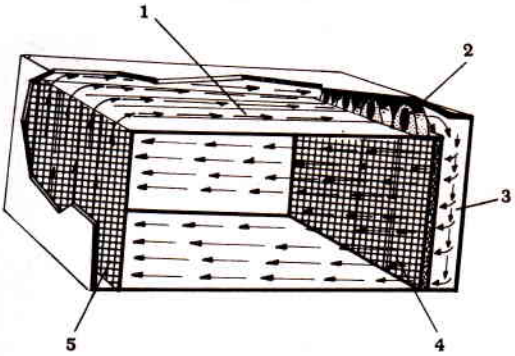


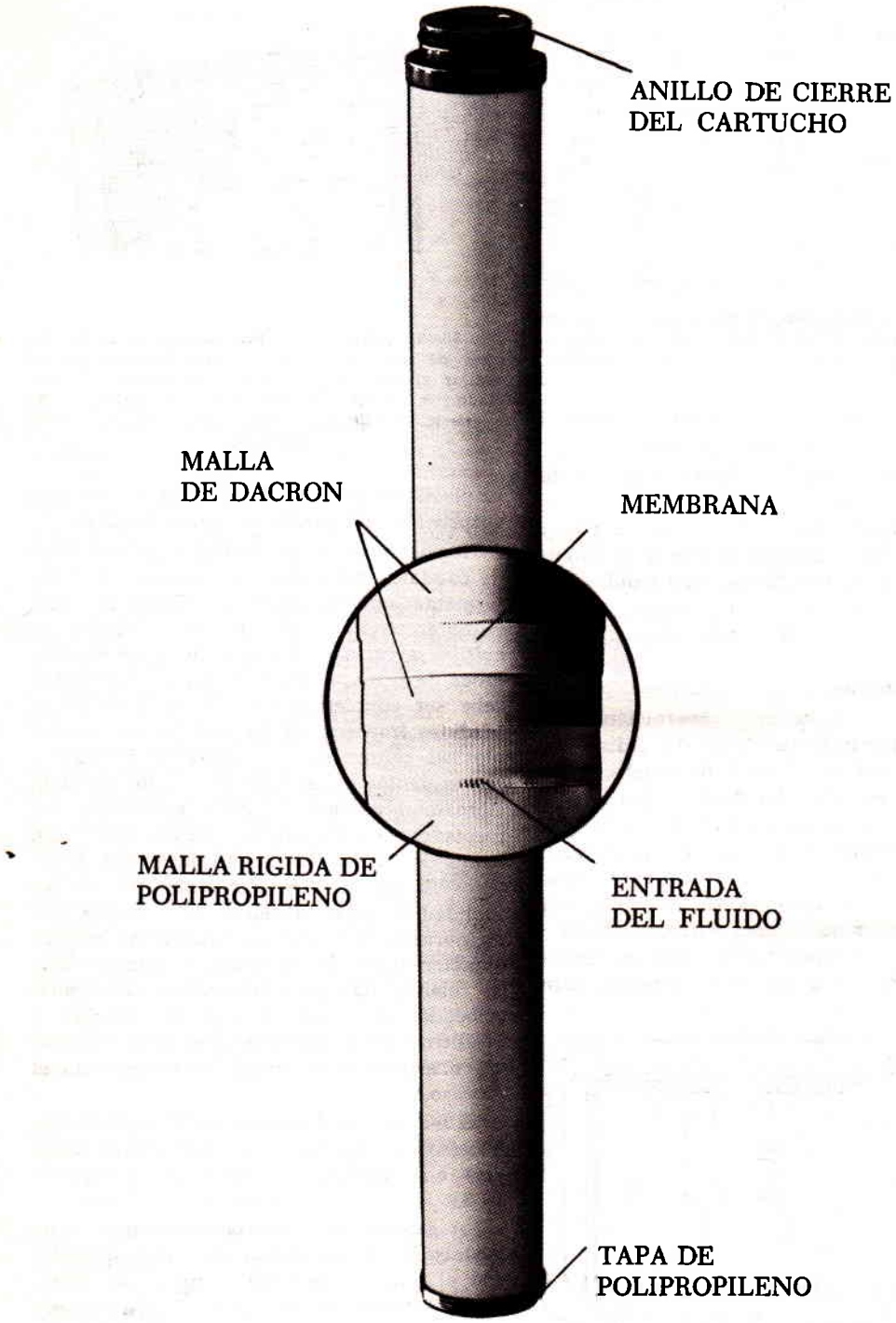
FIG. 35.48. Esquema del funcionamiento de un sistema de flujo horizontal de aire laminar que es similar al vertical 1, conducto de retorno; 2, ventilador; 3, plenum; 4, filtro HEPA; 5, prefiltro (53) (*Cortesía de Filtrar Ingeniería S.R.L., Buenos Aires, Argentina*).

empleando un actinófago disperso en una suspensión de partículas submicrónicas.

Hemos mencionado también la necesidad de caudales importantes de aire estéril en las fermentaciones industriales. Como ese aire entra en contacto directo con el medio de cultivo, a veces en fermentadores de muchos miles de litros, es natural que su esterilidad debe ser conpletamente segura para evitar pérdidas importantes. En ese sentido se emplearon columnas de materiales fibrosos y pulverulentos como lana de vidrio, algodón, fibroamianto, carbón activo granulado, humectados con sustancias oleosas con o sin carga de sustancias antisépticas. Sus resultados fueron siempre irregulares. En la actualidad se puede disponer de cartuchos con membranas filtrantes que reúnen las mismas características de porosidad y eficacia que las membranas para esterilizar soluciones. colocadas en tubos con soportes plásticos y prefiltros que aseguran una elevada resistencia mecánica y el caudal necesario para el proceso.

El montaje de los filtros en el soporte debe hacerse con mucho ajuste para evitar falsas vías que anulen sus ventajas (Fotografía 35.5).

En general, se debe considerar que la introducción de los filtros absolutos aplicados con el sistema de flujo laminar, constituye en la actualidad el único dispositivo que ofrece las garantías necesarias para una operación correcta, cuando se debe trabajar en forma aséptica. Esto vale tanto para los sectores de producción en área estéril como



Fotografía 35.5. Modelo de cartucho con membranas filtrantes por cuyo través se inyecta aire a las cubas de fermentación (65). (*Cortesía de Millipore Corporation.*)

para los quirófanos y sobre todo para los laboratorios de bacteriología, donde se hace control de esterilidad.

El principio general de recibir la corriente laminar primero sobre el material u objeto que es motivo de la maniobra aséptica, para después incidir sobre el operador y su vestimenta, ofrece un margen de seguridad que justifica en la práctica la afirmación anterior.

Sin embargo, esta seguridad no excede ni supera los errores de método en que puede incurrir el operador mismo, de tal manera que consideramos indispensable la recomendación de mantener intacta la vigencia de las precauciones fundamentales de trabajo aséptico, para aprovechar mejor las bondades del nuevo sistema. En otros términos, el trabajo en zona estéril dotada de flujo laminar no debe crear una falsa sensación de confianza que sea motivo de errores de técnica innecesarios.

35.6. CONTROL DE ESTERILIDAD

Cualquiera que sea el método de esterilización empleado y por rigurosos que hayan sido los controles (de temperatura, presión, tiempo, etc.), durante el desarrollo del proceso es inevitable que se realice un control final del producto esterilizado. Esta prueba se ha encarado desde varios puntos de vista:

— *Introducción de indicadores físicos,* que sufren modificaciones en su estructura, generalmente por ablandamiento o fusión de la sustancia que los compone.

— *Introducción de indicadores químicos*:

Estos indicadores sufren modificaciones generadas por el agente de esterilización sobre reactivos que los componen y que generalmente se ponen en evidencia por cambios de color sobre indicadores de pH.

En el caso del control de esterilización por óxido de etileno, que permite medir la penetración del gas a través de las paredes de un sobre de polietileno, el sobre contiene una solución de $MgCl_2$ y un indicador de pH:

- *Solución madre*:

$Cl_2Mg—6H_2O$	500 g
H_2SO_4 conc.	28 ml
Agua destilada	500 ml

Agitar y una vez disuelto llevar a 1 000 ml en matraz aforado, con agua destilada.

- *Solución diluida para preparación de sobres*:

Solución madre	236 ml
Solución reactivo rojo de metilo	3 ml
Agua destilada c.s.p.	1 l

Se colocan en sobres de polietileno 3-6 y 12 ml, que se cierran por calor. La liberación de HCl por acción del óxido de etileno sobre el $MgCl_2$ determina el viraje del indicador.

También es ejemplo de este tipo de indicadores el que se emplea para el control de la esterilización por radiaciones. Se usan trozos de cloruro de polivinilo coloreado, cuyo color vira por la liberación de ácido clorhídrico.

Sin embargo, el uso de estos indicadores no representa ninguna garantía real sobre la esterilidad del producto terminado. Es por este motivo que se fueron perfeccionando los indicadores biológicos y la forma de aplicarlos.

Las farmacopeas han ido incorporando progresivamente nuevos métodos de control de esterilidad desde que la British Pharmacopoeia introdujo el primer ensayo oficial en 1932. La siguió la U.S.P. en 1936. Se hizo necesario una renovación de la metodología al considerarse los denominados productos biológicos (vacunas, toxinas, antitoxinas, suero, sangre y derivados) y sobre todo en 1942 con la introducción de los antibióticos. Cada edición de la U.S.P. desde la XI hasta la actual XIX representa un progreso en la composición de los medios, controles de temperatura y condiciones de cultivo, hasta el advenimiento del sistema de control de esterilización por filtración a través de membranas.

Es importante destacar la importancia actual de los indicadores biológicos que han permitido desplazar el concepto anterior de control de esterilidad, después de varios años de debates y publicaciones contradictorias. Por una parte se perfeccionó el control directo del producto terminado a tal punto, que según Bruch, (55) se puede definir mejor la esterilización desde ese punto de vista como "el proceso a los organismos vivos que contiene un producto por el cual son muertos o eliminados hasta el punto de que no puedan ser detectados en medios de cultivo apropiados para su proliferación".

CUADRO 35.X. NUMERO DE UNIDADES MUESTREADAS (*N*) SEGUN LAS CANTIDADES DEL LOTE PARA EL CONTROL DE LA ESTERILIDAD

Unidades en el lote	*N*
Hasta 40	4
De 40 a 100	10%
De 100 a 500	10
De 500 a 1 000	2%
Más de 1 000	20
Menos de 500 para soluciones de más de 250 ml	3

Este sistema exige trabajar sobre muestras y no puede ser de otra manera, porque se trata de un método destructivo. Por lo tanto, resulta importante establecer con claridad en qué medida los resultados pueden ser transferidos al lote.

En el Cuadro 35.X, Setnikar (56) expone el número de objetos a muestrear según la composición del lote.

La presencia de uno o dos objetos contaminados en el control, pone siempre al bacteriólogo en el dilema de saber si se trata de una contaminación verdadera o una falsa positiva, determinada por falla del operador. Esto sólo puede resolverse por repetición de los ensayos en condiciones más severas.

En realidad, el número de objetos a muestrear ha sido muy difícil de establecer, sobre todo, como convención aceptable a nivel internacional. El Report of General Requirements for the Sterility of Biological Substances (57) propuso reglas que han sido aceptadas en varios países, pero en definitiva se puede adoptar toda regla basada en los principios de muestreo estadístico que se considere satisfactorio por las autoridades nacionales de control sanitario de cada país.

Por otra parte, se introdujo el concepto de indicadores biológicos constituidos por microorganismos de resistencia conocida al agente de esterilización (temperatura, vapor, óxido de etileno, radiaciones, etc.), superior a la que presentan los contaminantes comunes de tal manera que la suspensión de estos gérmenes en lugares adecuados y representativos de la carga de la autoclave, permite asegurar que su esterilidad representa un índice seguro de la esterilidad del conjunto.

Con respecto a su empleo se deben tener en cuenta los siguiente factores:

- Que tengan una resistencia al agente esterilizante superior a cualquier germen que pueda contaminar la muestra.
- Que se cumpla la cinética de la destrucción de los microorganismos que actúan como indicadores biológicos en relación con el proceso de esterilización a emplear. En ese sentido, la U.S.P. XIX propone los gérmenes que se indican en el Cuadro 35.XI.
- Que su colocación en la carga represente las mismas condiciones de exposición que el resto de los elementos a esterilizar.
- Que el número de muestras que se colocan en la autoclave comprenda todos los sitios donde puede haber variaciones significativas del agente de esterilización.
- Que se emplee un medio de recuperación seguro.
- Que se haya eliminado cualquier sustancia bacteriostática que pueda acompañar al indicador biológico.
- El germen seleccionado como indicador biológico se puede disponer sobre discos o tiras de papel o de metal o sobre perlas de vidrio que se envasan de la misma manera que el producto.
- Conviene hacer una investigación previa a la esterilización de la carga microbiana que tiene el material a esterilizar.

El empleo de los indicadores biológicos transforma el control de esterilidad negativo que representa el método de muestreo y en el que por fortuna *no puede haber* falsos resultados negativos, en un control positivo en el que se emplea la *totalidad* de muestras contaminadas ex profeso aumentando así la garantía del sistema.

CUADRO 35.XI. INDICADORES BIOLOGICOS SUGERIDOS POR LA U. S. P. XIX

Esterilización	Microorganismo
Vapor	*B. stearothermophilus*
Calor seco	*C. tetani* (cepa no patógena)
Oxido de etileno	*B. subtilis* (var *nigher*) (*B. globigii*)
Radiaciones ionizantes	*B. pumilus*

Por cierto que este sistema no se puede emplear para el control de los productos que se elaboran asépticamente o se esterilizan por filtración. Para ese caso en particular y para otras soluciones esterilizadas por métodos convencionales, se aplica el sistema de control por filtración a través de membrana, que en la actualidad es recomendado por algunos autores y farmacopeas para los trabajos de rutina. Se puede aplicar, en realidad, en todos los casos de control de soluciones o polvos solubles, aunque también puede usarse (con mayores medidas de seguridad) para el control del agua de lavado estéril de instrumentos u objetos no solubles.

Para su aplicación, la muestra disuelta se filtra a través de una membrana apta para retener gérmenes, por lo general compuesta por ésteres de celulosa. Se lava la membrana para eliminar cualquier resto de sustancia inhibidora que contenga la solución y se le transfiere asépticamente a un medio adecuado. La B. P. 1963 introdujo este sistema para el control de antibióticos y la U.S.P. XVIII y XIX han ampliado su aplicación, como también la última edición de la Farmacopea Italiana. La aplicación de este método representa las siguientes ventajas:

— El microorganismo que es retenido por la membrana, proveniente de grandes volúmenes de solución, puede ser concentrado sobre 12 cm^2 de ella.

— Se puede lavar con agua o agua peptonada estéril para eliminar restos antisépticos y evitar turbidez que enmascare las lecturas.

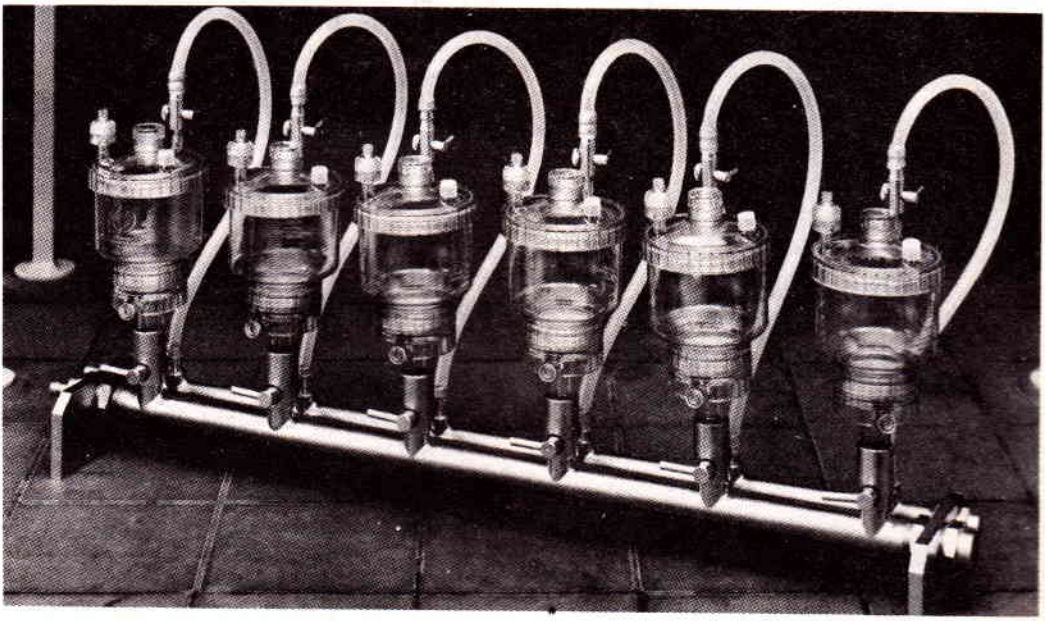
— Se puede dividir la membrana en tantas fracciones como medios de cultivo se quiera emplear, usando cantidades muy reducidas de medio.

— Existen dispositivos comerciales muy prácticos que permiten adaptar la membrana con seguridad, esterilizada y que resiste la succión necesaria para filtrar, que también se presentan en unidades múltiples, como ilustra la Fotografía 35.6.

No consideramos necesario agregar la composición de los medios de cultivo y las consideraciones sobre las temperaturas y tiempos de control, ya que figuran con precisión en todas las farmacopeas modernas.

El lector hallará otros detalles del control de esterilidad para filtros de membrana en el Cap. 25 de Filtración en Superficie.

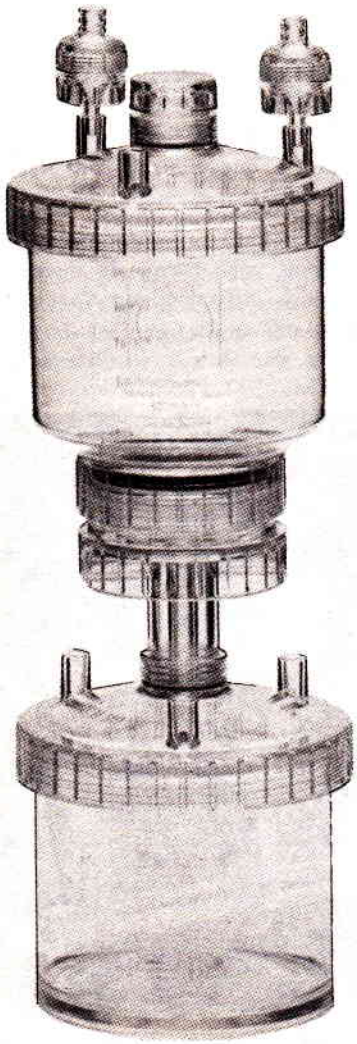
Es indudable que el control de esterilidad sólo puede dar falsos resultados positivos



FOTOGRAFÍA 35.6. Filtros de membrana para el control de esterilidad (42). (*Cortesía de Sartorius-Membranfilter GmbH, Alemania.*)

cuando el operador contamina la muestra durante la siembra. Por lo tanto, aparte de la idoneidad en el trabajo y el empleo de una metodología y técnica adecuadas, se debe disponer de un ambiente seguro. Esta seguridad ha evolucionado en la medida que hemos expresado en el título de Esterilización del aire por filtración y el empleo del concepto de aire con flujo laminar se ha hecho prácticamente imperativo, por lo menos usando una cabina de siembra dotada de este sistema, ubicada en un sector limpio y adecuadamente protegido.

Cualquiera que sea el método de control usado, es esencial que a su vez la técnica tenga su propio control adecuado. La U.S.P. y el N.F. exigen que cada medio de cultivo y en cada ensayo se incuben tubos testigo para asegurar la esterilidad del medio. También debe quedar testimoniada la capacidad de ese medio para asegurar la proliferación de los gérmenes, usando dos o más cepas bacterianas, controladas con iguales exigencias nutritivas que la cepa que sirvió de indicador biológico o esta misma.



FOTOGRAFÍA 35.6. (*Continuación*)

BIBLIOGRAFIA

1. J. H. Bowie, *Pharm. J.*, 473, 489 (1955).
2. J. Perkins, *Principles and Methods of Sterilization*, Ch. C. Thomas, Ill., EE.UU., 1956, Pág. 117.
3. J. Perkins, *Principles and Methods of Sterilization*, Ch. C. Thomas, Ill., EE.UU., 1956. Pág. 46.
4. J. C. Kelsey, *Report of a Symposium on the Operation of Sterilising Autoclaves*. The Pharmaceutical Press, Londres, 1959.
5. G. R. Wilkinson, F. G. Peacock y E. L. Robbins, *Appl. Microbiol.* 8, 197 (1960).
6. K. E. Avis, *Am. J. Pharm.*, 129, 11 (1957).
7. F. Kenneth e I. J. Pflug, *Appl. Microbiol.*, 16, 343 (1968).
8. Schroeder Bossert, U. S. *Patent* 2.037.439 (1936).
9. P. M. Gross y L. F. Dixon, *Method of Sterilizing, U. S. Patent* 2.075.847 (1937).
10. Ch. Phillips y S. Kaye, *Am. J. Hyg.*, 50, 270 (1949).
11. C. R. Phillips, *Gaseous Sterilization. En Antiseptics, Disinfectants Fungicides and Chemical Sterilization*, G. F. Reddish, Lea & Febiger, Filadelfia, 1954, Pág. 638.
12. F. Lorenz, P. Starr y R. Bouthelet, *Doultry Sci.*, 29, 545 (1950).
13. J. Synek, *Boll. Chim. Farm.*, 109, 790 (1964).
14. J. Opfell, Y. L. Wang, A. Londerback y C. Miller, *Appl. Microbiol.*, 12, 27 (1964).
15. W. Lohest, *J. Pharm. Belg.*, 18, 482 (1963).
16. Grundy, Rodzok, Rews y Sagne, *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.*, 46, 439 (1957).
17. C. Kaye y col., *J. Lab. Clin. Med.*, 40, 67 (1952).
18. Ch. H. Pan, J. Gast y F. Estes, *Appl. Microbiol.*, 9, 45 (1961).
19. J. Synek, *Boll Chim. Farm.*, 109, 790 (1964).

20. C. A. Hugnagel y col., *Surg. Forum*, 4, 163 (1953).
21. J. Lazarus, P. Eisman y D. Jaconia, *Boll. Chim. Farm.*, 102, 656 (1963).
22. R. Skeehan, J. King y C. Kaye, *Am. J. Ophthalmol.*, 42, 424 (1956).
23. R. Ponci, *Il Farmaco, Ed. Prat.*, 12, 460 (1957).
24. Anónimo, *Pharm. J.*, Apr. 22, 343 (1961).
25. J. Lazarus, P. Eisman y D. Jaconia, *Bull. Parenteral Drug Assoc.*, 17, 3 (1953).
26. C. F. Barwell y N. A. Freeman, *Lancet*, 917 (1959).
27. Anónimo, *Ibid.* 732 (1962).
28. R. S. Hartman, *J. Bacteriol.*, 242 (1956).
29. J. Claveau, *Chimie et industrie Genie Chimique*, 96, 135 (1966).
30. C. L. Griffith y L. P. Hall, *U. S. Patent 2.189.948* (1940).
31. J. Jesair y C. Williams, *Food Research*, 7, 118 (1942).
32. H. Hansen y W. Snyder, *Phytopathology*, 37, 369 (1947).
33. F. Lorenz, P. Starr y R. Bouthelet, *Poultry Sci.*, 29, 545 (1950).
34. S. Kaye, *J. Lab. Clin. Med.*, 35, 823 (1950).
35. A. Wilson y P. Bruno, *J. Exptl. Med.*, 91, 449 (1950).
36. A. T. Wilson, *J. Am. Med. Assoc.*, 142, 1067 (1950).
37. F. B. Engley, *Bacteriol. Proc.*, 51st Meeting (1951).
38. S. Kaye, H. Irminger y C. R. Phillips, *J. Lab. Clin. Med.*, 40, 67 (1952).
39. R. Cotton y R. Roark, *Ind. Eng. Chem.*, 20, 805 (1928).
40. G. Kirby, L. Atkin y C. Frey, *Food Industries*, 8, 450 (1936).
41. A. Bracken, C. C. Wilton Davies y F. E. Weale, *Guy's Hosp. Rep.*, 109, 76 (1960).
42. *Sartorius-Membranfilter* GmbH (Alemanie). 917 (1959).
43. M. A. Freeman y C. Barwell, *J. Hyg. Chem.*, 58, 337 (1960).
44. H. Fraenkel y H. Conrat, *Biol. Chem.*, 154, 227 (1944).
45. H. Windmueller, C. Ackerman y R. Engel, *J. Nutrition*, 60, 527 (1956).
46. H. Backerman, M. Romine, J. A. Schriker, S. Tarahash y O. Micelsen, *J. Agric. Food Chem.*, 4, 956 (1956).
47. J. R. Porter, *Bacterial Chemistry and Physiology*, John Wiley and Sons, Nueva York, 1946, Pág. 137.
48. R. Ernst y J. J. Shull, *Appl. Microbiol.*, 10, 341 (1962).
49. T. T. Puck, *J. Exptl. Med.*, 85, 741 (1947).
50. G. Mayr, *Sterilization of Surgical Materials*, The Pharmaceutical Press., Londres, 1961, Pág. 90.
51. R. Ernst y J. E. Doyle *Biotechnology and Bioengineering*, 10, 1 (1968).
52. J. Perkins y R. Lloyd, *Recent Developments in the Sterilization of Surgical Materials*, The Pharmaceutical Press, Londres, 1961, Pág. 78.
53. Covo Mino, *El filtrado industrial del aire, Filtrar Ingeniería*, Buenos Aires, Págs. 17 y 18.
54. P. Roelants y col., *Appl. Microbiol.*, 16, 1465 (1968).
55. J. R. Bruch Gillis, *Bull. Parenteral Drug Assoc.*, 29, 11 (1971).
56. I. Setnikar, *Boll. Chem. Farm.*, 114, 241 (1975).
57. E. Apostolo y col., *Il Farmaco, Ed. Prat.*, 28, 115 (1973).
58. J. W. Richards, *Introduction to Industrial Sterilization*, Academic Press, Londres, 1968.
59. C. O. Ball y F. C. W. Olson, McGraw-Hill Co. Inc., Nueva York, 1957.
60. H. Cheftel y J. A. Thomas, *Bull. No. 14*, Gauthiers-Vielars et Cie., París, 1963.
61. C. O. Bell, *Series on Public Health*, Vol. II, 1928.
62. M. Taggert y W. Farrow, *Food*, 11, 13 (1942).
63. Esty y Meyer, *J. Infect. Dis.*, 31, 650 (1942).
64. B. E. Proctor y S. A. Goldblith, *Antiseptics, Desinfectants, Fungicides and Sterilization*, Lea and Febiger, Filadelfia, 1954, Pág. 772.
65. Millipore Corporation, *Application Report A-R13.*
66. *B. P. 1963*, U. S. P. XVIII y XIX.
67. G. R. Wilkinson y L. C. Baker, en *Advances in Pharmaceutical Sciences* 1, Edit. por Bean, Beckett y Carless, Academic Press, London and Nueva York, 1964, Pág. 269.
68. D. Satas, *J. Pharm. Sci.*, 53, 675 (1964).
69. A. Soldi y M. Piliego, *Il Farmaco, Ed. Prat.*, 8, 54 (1953).
70. Seitz-Werke Gmbh, Kreuznach, Rheinland (Alemania), *Catálogo* 80 121/I.

ESTA EDICION DE 1,000 EJEMPLARES
SE TERMINO EN ENERO DE 1981, EN
LOS TALLERES DE LA CIA. EDITORIAL
CONTINENTAL, S. A., MEXICO