



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

INSTITUTO DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

INGENIERÍA EN FÍSICA APLICADA

LA VELOCIDAD DEL SONIDO Y SU RELACIÓN CON LAS
PROPIEDADES TERMODINÁMICAS PARA LA OBTENCIÓN DE LA
ECUACIÓN DE ESTADO EN ALIMENTOS LÍQUIDOS

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA EN FÍSICA APLICADA

PRESENTA:

SOLEDAD RUIZ MATUS

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE

CO-DIRECTORA DE TESIS:

M.C. ALMA YADIRA SALAZAR GOVEA

HUAJUAPAN DE LEÓN, OAXACA, NOVIEMBRE DE 2015

AGRADECIMIENTOS

Vivimos en el mundo cuando amamos.

*Sólo una vida vivida para los demás
merece la pena ser vivida.*

A. Einstein.

A mi familia: a mi padre quien ha sido mi guía, mi pilar y mi ejemplo, por su apoyo infinito, su confianza y sus consejos, quien sabía desde un principio cuál sería mi camino. A mis hermanos por su cariño y compañía. A mi madre por brindarme alegría a pesar de la distancia. A mi abuela por sus consejos y sus sabias palabras. A Víctor por su apoyo incondicional, por hacerme creer de nuevo en la ciencia y revivir el gusto por el conocimiento.

A mis directoras de tesis: a la Dra. Patricia Goldstein por su apoyo infinito en mi carrera profesional, por darme la increíble oportunidad de aprender y trabajar con ella. Con el mismo entusiasmo, quiero agradecer a la M.C. Alma Salazar por su valiosa disposición y atención para llevar a cabo este trabajo, sus importantes observaciones y por el tiempo dedicado.

A la UTM que a través de sus profesores me proporcionaron el conocimiento para realizar este trabajo. A la UNAM por darme las herramientas para realizar este proyecto con la invaluable guía del Dr. Marcos Ley Koo, quien tuvo la disposición de apoyarme en todo momento. Al Dr. Bérenguère Guignon miembro del equipo MALTA de la Universidad Complutense de Madrid quien me proporcionó información valiosa para realizar este trabajo de tesis.

A todos ustedes, ¡muchas gracias!

Soledad Ruíz Matus

MOTIVACIÓN

Las teorías en física se van desglosando poco a poco mediante el trabajo y la genialidad de grandes mentes con grandes ideas, algunas de ellas colocan la pieza faltante del rompecabezas, otras simplifican, pero otras dejan la ventana aún mas grande de lo que era. La termodinámica se destaca por ser una ciencia con premisas simples pero con un campo de aplicación enorme, como Albert Einstein dijo: *“A theory is more impressive the greater simplicity of its premises is, the more different kinds of things it relates, and the more extended is its area of applicability. Therefore the deep impression which classical thermodynamics made upon me. It is the only physical theory of universal content concerning which I am convinced that within the framework of the applicability of its basic concepts, it will never be overthrown”*. -Una teoría es más impresionante cuanto más simple sean sus premisas, el número de cosas que relacione y la extensión de su campo de aplicación. Es por tanto la profunda impresión que la termodinámica clásica hizo en mi. Es la única teoría física de contenido universal que estoy convencido ... nunca será derrocada. Esta cita que deja ver los enormes alcances que esta ciencia llega a tener y su presencia latente en todo lo que nos rodea.

Lo emocionante de la termodinámica es que la concebimos de forma empírica, ahí está siempre, vive en nosotros, pues somos un sistema termodinámico, y no importa de que estemos hechos pues se basa en leyes generales independientes de cualquier modelo microscópico de la materia. Entonces, ¿qué relación existirá entre el aspecto atomista de la materia y el aspecto macroscópico el cual trata la termodinámica? ¿cómo se podrían deducir la leyes de la termodinámica a partir de una descripción dinámica de la materia que es más fundamental? este problema ha sido tratado desde hace muchos años por la física estadística y la teoría cinética, haciendo posible explicar las leyes de la termodinámica a partir de la dinámica molecular y atómica. Si se hace un análisis desde un punto de vista microscópico de un problema termodinámico dado, una vez

que se obtienen los valores para una propiedad, los restantes se obtienen simplemente usando métodos de la termodinámica clásica.

En muchos problemas prácticos en las ciencias aplicadas, como el tratado en este trabajo, donde es más importante conocer las relaciones que existen entre las propiedades de la materia que entender cual es el origen de estas propiedades desde un punto de vista molecular, la termodinámica de equilibrio resulta ser una herramienta extraordinaria permitiendo encontrar relaciones fenomenológicas para los líquidos de interés, siendo posible aplicar los postulados de esta ciencia en la ciencia y tecnología de alimentos.

Pero, ¿de qué manera se puede aplicar la termodinámica al estudio de los alimentos líquidos? Hábilmente se ha encontrado la forma de relacionar a la velocidad del sonido con las demás variables termodinámicas, lo cual proporciona amplia información del estado de un sistema, siendo posible describir la evolución del sistema bajo estudio. Para tener una mejor idea de lo que representa la velocidad del sonido en una sustancia y porque es una variable sumamente importante, imagine que se tienen cinco jugos de frutas diferentes. Si alguien probara uno de esto jugos sin saber previamente de cuál de ellos se trata, esta persona adivinaría de que sabor es mediante el sentido del gusto, y es precisamente ese sabor único de cada fruta que lo lleva a decir de cuál se trata y como se encuentra.

Y así como cada fruta tiene un sabor único, la velocidad de propagación del sonido en un fluido es única. Por tanto resulta ser una herramienta invaluable para estudiar un sistema termodinámico.

GLOSARIO DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
$m[kg]$	Masa
$\kappa_T[MPa^{-1}]$	Compresibilidad isotérmica
$\kappa_S[MPa^{-1}]$	Compresibilidad adiabática
$\beta_P[K^{-1}]$	Coefficiente de expansión térmico isobárico
$U[J]$	Energía interna
$W[J]$	Trabajo
$Q[J]$	Calor
$C_P[J.kg^{-1}.K^{-1}]$	Capacidad calorífica a presión constante
$C_V[J.kg^{-1}.K^{-1}]$	Capacidad calorífica a volumen constante
$c[m.s^{-1}]$	Velocidad del sonido
$P[Pa]$	Presión
$V[m^3]$	Volumen
$\rho[kg.m^{-3}]$	Densidad
$T[K]$	Temperatura
$f[Hz]$	Frecuencia
$\mathcal{T}[s]$	Periodo
$\lambda[m]$	Longitud de onda
$k[m^{-1}]$	Número de onda
$\phi[rad]$	Fase de una onda
$R[J.K^{-1}.Mol^{-1}]$	Constante universal de los gases

ÍNDICE GENERAL

Glosario de símbolos	VII
Índice general	IX
Introducción	1
Capítulo 1. Propiedades y relaciones termodinámicas	5
1.1. Sistemas termodinámicos y ecuación de estado	6
1.2. Relaciones termodinámicas	10
Capítulo 2. La velocidad de propagación del sonido	21
2.1. Ondas sonoras.	22
2.1.1. Características cuantitativas y cualitativas	24
2.2. Técnicas experimentales de mediciones ultrasónicas	27
Capítulo 3. Carácter termodinámico de la velocidad del sonido	33
3.1. Ecuación de Newton-Laplace	34
Capítulo 4. Estado del arte	41
4.1. Descripción general del equipo de APH y medición de la velocidad del sonido	42
4.2. La industria de alimentos y la tecnología APH	45
4.3. Efectos del procesamiento de alimentos por APH	47
4.4. Ecuaciones de estado para alimentos líquidos	48

Planteamiento del problema	53
Justificación	55
Hipótesis	57
Objetivos	59
Capítulo 5. Metodología	61
5.1. Medición de la velocidad del sonido.	61
5.1.1. Velocidad del sonido a distintas temperaturas a presión constante	62
5.1.2. Obtención de la ecuación de estado.	68
Capítulo 6. Resultados y discusión	73
6.1. Medición experimental de la velocidad del sonido a diferentes temperaturas a presión constante y obtención de la ecuación de estado de los sistemas utilizados	74
6.1.1. Técnica de pulso-eco	74
6.1.2. Técnica de transmisión	78
6.2. La velocidad del sonido a altas presiones a temperatura constante y la obtención de la ecuación de estado de los sistemas utilizados por el equipo MALTA	86
6.2.1. Obtención de la ecuación de estado en la leche Lauki®	87
6.2.2. Obtención de la ecuación de estado en jugo de naranja Nufri®	89
6.2.3. Obtención de la ecuación de estado en pasta de tomate Agraz®	93
Conclusiones	103
Perspectivas	105
Apéndice	107
Bibliografía	115

INTRODUCCIÓN

Describir cualquier estado de un sistema termodinámico dado, en particular de un fluido, es un problema frecuente cuya solución depende de la sustancia que se trate. Generalmente, los gases son los sistemas termodinámicos más estudiados debido a la facilidad en su descripción por su estructura menos compleja. El caso más sencillo es el del gas ideal, descrito por la ecuación de estado del mismo nombre, este gas en la realidad no existe por que es un sistema formado por moléculas puntuales, pero puede describir el comportamiento de algunos gases lo suficientemente diluidos bajo determinados parámetros. Se han propuesto muchas ecuaciones de estado para describir las propiedades de las sustancias reales para aquellas regiones en donde la ecuación de estado del gas ideal falla por completo. Dichas propuestas consisten en modificaciones a la ecuación del gas ideal donde se toman en cuenta las características particulares del gas, el tamaño real de la partícula y su volumen.

Para describir un líquido actualmente se cuenta con ecuaciones empíricas, y bajo ciertas condiciones, las cuales son escasas. Las propiedades termodinámicas de los líquidos no se hallan con tanta facilidad como en el caso de los gases, y se tiene que recurrir a medios alternativos para conocerlas como por ejemplo la medición de la velocidad de propagación del sonido. Ésta no es la única alternativa, también es posible por medio de mediciones en la conductividad eléctrica y densidad del líquido [1], recientemente se ha implemetado una teoría química cuántica llamada COSMO por sus siglas en inglés que describe las interacciones moleculares para conocer las propiedades de los líquidos [2], pero ésta alternativa es sumamente compleja e innecesaria para los objetivos de este trabajo. De este modo, determinar de forma experimental la velocidad del sonido en los líquidos resulta ser más simple que las demás, pero no la menos adecuada y exacta. Se ha encontrado que, tanto en gases como el líquidos, la velocidad del sonido puede expresarse en términos de polinomios dependientes de la presión mantenido la temperatura constante

y también polinomios dependientes de la temperatura manteniendo la presión constante [3], [4], [5].

Las variables termodinámicas que comúnmente se miden son la temperatura, la presión, la densidad y la concentración. Además de éstas, se tienen las propiedades calorimétricas como son las capacidades caloríficas a presión y volumen constante, la compresibilidad isotérmica y adiabática, además el coeficiente de dilatación o expansión volumétrica y la velocidad del sonido [6]. Todas éstas propiedades termodinámicas proporcionan información sobre el comportamiento de un fluido cuando es sometido a distintas variaciones de sus parámetros termodinámicos. Este comportamiento se puede expresar mediante una *ecuación de estado*. Dicha ecuación expresa la relación entre los distintos parámetros del fluido. Entonces es posible describir las propiedades termodinámicas de un líquido en dos casos: si se conoce la ecuación de estado del líquido en cuestión, se pueden hallar las propiedades termodinámicas del mismo una vez conocida la velocidad del sonido; si se desconoce la ecuación de estado del líquido, el método más utilizado para encontrarlas es a partir de los valores de la velocidad del sonido en el mismo y de algunos parámetros termodinámicos [7].

En la actualidad se han desarrollado varias técnicas para determinar la velocidad del sonido en los líquidos, algunas de las cuales proporcionan mediciones con una precisión considerable, como las de pulso-eco y transmisión, ambas consideradas técnicas de pulsos [4], [8]. La medición de la velocidad del sonido ha sido estudiada en diversas sustancias puras como en mercurio líquido [9], tetralina [10], butanol [11] y algunos combustibles como biodiesel [12].

La creciente demanda de los consumidores por la obtención de alimentos menormente procesados está impulsando el desarrollo de nuevos métodos de conservación en la industria de alimentos. La utilización de procesos no térmicos como: alta presión hidrostática (APH), ultrasonidos, irradiación, campos eléctricos de alta intensidad, campos magnéticos oscilantes y destellos de luz blanca pueden utilizarse con este objetivo sin que se vea afectada la calidad de los alimentos [13]. Aunque la eficacia de estos métodos se conoce desde hace tiempo, fue hasta hace unos pocos años que se han desarrollado los mayores avances tecnológicos para hacer posible su comercialización a gran escala. Los principales avances que se han conseguido en este tipo de conservación de los alimentos son gracias al desarrollo tecnológico de dispositivos que

soportan altas presiones hidrostáticas a las cuales se somete el alimento, lo cual afecta a los microorganismos sin un incremento sustancial de la temperatura en el alimento, lo cual no afecta las características nutritivas y sensoriales de los alimentos [14].

De este modo, la tecnología de conservación de alimentos que se lleva a cabo bajo altas presiones hidrostáticas (APH) es de gran interés en la actualidad, ya que promete conservar los alimentos permitiendo a la vez que el alimento conserve sus nutrimentos aún después del proceso, a diferencia de la pasteurización por ejemplo, que se lleva a cabo a altas temperaturas, lo cual provoca diferentes cambios en el alimento como color y sabor [15].

Un alimento que sea candidato a ser procesado con la tecnología APH no debe presentar un cambio de fase al ser sometido a altas presiones lo cual significaría cambios en la estructura molecular del alimento, alterando su calidad [7]. Debido a lo anterior, para saber si un líquido alimenticio es candidato o no a ser procesado mediante APH se debe conocer su ecuación de estado lo cual implica conocer su comportamiento general.

El comportamiento de un líquido en un proceso de presurización, como en la tecnología APH, se puede obtener de mediciones experimentales de la velocidad del sonido, como en la tecnología APH, se obtiene de mediciones experimentales de la velocidad del sonido en una muestra del líquido, cuando éste es sometido a diferentes presiones y temperaturas. Los datos obtenidos pueden ser interpretados para así determinar la ecuación de estado correspondiente, por lo que es necesario la intervención de la termodinámica clásica.

Este trabajo de tesis consta de siete capítulos a lo largo de los cuales se tratan los temas relacionados con la velocidad del sonido en los líquidos, de que manera se obtiene información del comportamiento del sistema a partir de ésta y las aplicaciones en la industria de alimentos. Los tres primeros capítulos contienen los antecedentes teóricos a partir de los cuales se desarrolla el problema de esta tesis. El capítulo 4 resume los trabajos realizados por distintos autores en la descripción, aplicación e implementación de la medición de la velocidad del sonido en los líquidos así como la tecnología llevada a cabo a altas presiones hidrostáticas. El capítulo 5 describe la metodología que fue empleada en este trabajo de tesis para la obtención de la velocidad del sonido

de los líquidos alimenticios así como la ecuación de estado correspondiente a cada uno de ellos. En seguida el capítulo 6 reporta las contribuciones realizadas: los resultados de las mediciones y su análisis correspondiente. Por último se presentan las conclusiones obtenidas a lo largo de este trabajo de tesis así como las perspectivas que surgen de su realización.

PROPIEDADES Y RELACIONES TERMODINÁMICAS

*Parafraseando a Copérnico, ni somos el centro del
Universo, ni estamos compuestos de la materia
predominante en él y menos entendemos la
naturaleza de la energía que lo gobierna.*

Leopoldo García-Colín Scherer

Aunque la estructura molecular de los fluidos es importante para distinguir uno de otro, por el gran número de moléculas que involucra, es imposible entender el comportamiento de moléculas individuales, sean fluidos en reposo o en movimiento, lo que lleva a que se considere el comportamiento general de una forma macroscópica.

Se debe de tener en cuenta que los fluidos tienen ciertas características que los hacen distinguibles unos de otros, y son precisamente las magnitudes macroscópicas relacionadas con el estado interno de un sistema las que brindarán información sobre el comportamiento del fluido cuando se someta a distintos cambios. En este capítulo, primeramente se delimita el sistema termodinámico a estudiar, sus propiedades termodinámicas, así como también se define lo que es una ecuación de estado a partir de la ley cero de la termodinámica y todas las implicaciones que trae consigo, para deducir todas las relaciones termodinámicas implicadas en el comportamiento del sistema. Asimismo, se hace mención de la forma en que la energía interna del sistema depende de los parámetros externos del mismo los cuales se deben controlar.

1.1 Sistemas termodinámicos y ecuación de estado

Cuando se quiere estudiar algún fenómeno, se comienza delimitando una porción del universo en donde se lleva a cabo, esa parte que ahora está aislada de una forma imaginaria se denomina *sistema* y todo aquello exterior al mismo que tiene relación directa con su comportamiento se denomina *alrededores*. Una vez que es elegido el sistema lo que sigue es describirlo mediante magnitudes relacionadas con su comportamiento o con sus interacciones con el entorno [16].

La atención se dirige hacia el interior de un sistema, entonces se selecciona un sistema macroscópico y se consideran solo aquellas magnitudes macroscópicas relacionadas con el estado interno del sistema. Las propiedades que han de especificarse para proporcionar una descripción macroscópica de cada sistema son distintas, pero en general tienen características comunes: no implican hipótesis especiales concernientes a la estructura de la materia, la sugieren más o menos directamente nuestros sentidos y en general pueden medirse directamente. Algunas propiedades importantes a tomar en cuenta son: presión, temperatura, densidad, capacidad calorífica, expansión térmica, entre otras. Mediante la experimentación se determinan las cantidades que son necesarias y suficientes para la descripción de tal estado interno del sistema. Las magnitudes macroscópicas que están relacionadas con el estado interno de un sistema se denominan *propiedades termodinámicas*. Un sistema que puede describirse mediante propiedades termodinámicas se denomina *sistema termodinámico* [17].

El conjunto de los valores de las variables termodinámicas se denomina estado, y cuando hay variación de estas propiedades termodinámicas por alguna causa, se dice que el sistema experimenta un *cambio de estado* [16]. Además, si los valores numéricos asignados a las variables termodinámicas que lo describen no varían con el tiempo se dice que el sistema se encuentra en *equilibrio termodinámico*. Un sistema termodinámico se puede escoger y describir con variables termodinámicas experimentalmente medibles, lo cual dependerá de las interacciones que se deseen tomar en cuenta. El comportamiento del sistema dependerá directamente de lo que rodee a dicho sistema, es decir, de las interacciones que se permitan o no con la frontera del sistema.

La termodinámica clásica tiene como objetivo estudiar el comportamiento de las propiedades de la materia cuando son afectadas debido a un cambio en alguna de ellas, y no se tendrá en cuenta la composición microscópica de la materia, si no la macroscópica [17]. Además, la termodinámica de equilibrio solamente estudia sistemas que se encuentran en estados de *equilibrio termodinámico*, es decir, los valores de las variables termodinámicas que lo describen permanecen constantes mientras no se modifiquen las condiciones externas que lo llevaron a ese estado, esto implica que las relaciones entre las propiedades de los sistemas y los cambios que estas propiedades sufren por la interacción con sus alrededores se referirán exclusivamente a *condiciones de equilibrio* [16]. De no ser así se tendría que estudiar el sistema a través de la termodinámica fuera de equilibrio, donde se presentan otro tipo de fenómenos como procesos de transporte y reacciones químicas, mismas que no tienen presencia en este trabajo de tesis.

La existencia de un estado de equilibrio en un sistema depende de la proximidad de otros sistemas y de la naturaleza de la pared de separación entre ellos. Una pared *adiabática* es una pared impermeable al paso de calor. Contrariamente, aquella que lo permite se conoce como pared *diatérmica* [18].

Imagine que se tienen tres sistemas termodinámicos A , B y C . Primeramente los sistemas A y B están separados entre sí por una pared adiabática, pero cada uno de ellos está en contacto térmico con un tercer sistema C , mientras que todo el sistema en conjunto está rodeado por una pared adiabática. Entonces, después de un tiempo los sistemas A y B alcanzan el equilibrio térmico con el tercero y no cambiará si se sustituyera la pared adiabática por una diatérmica. De este modo se define la *ley cero de la termodinámica*: si un sistema A se encuentra en equilibrio térmico con un sistema C , y el sistema B por su parte está en equilibrio térmico con C , entonces los sistemas A y B se encuentran en equilibrio térmico entre sí [16].

Suponiendo que se tiene un sistema de masa y composición constante, cuya descripción se lleva a cabo por dos propiedades termodinámicas independientes denotadas por X y Y , a esta clase de sistemas con dos grados de libertad se les llama sistemas simples [19]. El que se escojan solo dos de todas las posibles propiedades no implica una pérdida de generalidad, sino una ganancia de simplicidad.

En base a lo anterior, sean dos sistemas A y B aislados por separado y fijos en los estados termodinámicos por los valores (X_1, Y_1) y (X_2, Y_2) respectivamente, al ponerlos en contacto térmico, pueden ocurrir dos cosas: que permanezcan en el mismo estado o que se inicie un proceso que conduzca a los dos sistemas a un estado final de equilibrio térmico después de un cierto tiempo. Suponiendo que pase lo segundo, se verá que de las cuatro variables necesarias para describir a los sistemas por separado, es posible especificar sólo tres cuando se encuentran en equilibrio térmico, ya que la cuarta está determinada.

El estado final de equilibrio térmico se designa por medio de una relación de las coordenadas de los sistemas, la cual puede escribirse en la forma funcional [17]:

$$F_1(X_1, Y_1; X_2, Y_2) = 0 \quad (1.1)$$

Esta función permite determinar el valor de alguna variable que en este caso será Y_2 esto es:

$$Y_2 = f_1(X_1, Y_1; X_2) \quad (1.2)$$

Ahora de manera análoga se ponen en contacto los sistemas B y C , con estados termodinámicos (X_2, Y_2) y (X_3, Y_3) respectivamente, para lo cual existe una función

$$F_2(X_3, Y_3; X_2, Y_2) = 0 \quad (1.3)$$

que determina el valor de Y_2 como:

$$Y_2 = f_2(X_3, Y_3; X_2) \quad (1.4)$$

Las ecuaciones 1.2 y 1.4 son las implicaciones de equilibrio entre los dos pares de sistemas por separado (A, B) y (B, C) . Igualando ambas ecuaciones se tiene que:

$$f_1(X_1, Y_1; X_2) = f_2(X_3, Y_3; X_2) \quad (1.5)$$

De acuerdo con la ley cero de la termodinámica, el equilibrio térmico entre A y B y entre B y C implica el equilibrio térmico entre A y C que se puede expresar mediante una relación de sus variables como:

$$F_3(X_1, Y_1; X_3, Y_3) = 0 \quad (1.6)$$

La relación de las cuatro variables obtenida de la ecuación 1.5 y de la ecuación 1.6 debe ser compatible. Para lo cual la variable X_2 no debe aparecer, ya que es independiente del sistema, por tanto se tiene que:

$$a(X_1, Y_1) = c(X_3, Y_3) \quad (1.7)$$

Esta ecuación se obtuvo teniendo como intermediario al sistema B . Repitiendo el mismo procedimiento para llegar a una expresión semejante a 1.7, pero usando como intermediario al sistema A y después al sistema C , se obtendrá que para que los tres sistemas se encuentren en equilibrio termodinámico es necesario que

$$a(X_1, Y_1) = b(X_2, Y_2) = c(X_3, Y_3) = T \quad (1.8)$$

A este nuevo parámetro T que caracteriza el estado de equilibrio térmico entre los sistemas se le llama temperatura. La temperatura de todos los sistemas en equilibrio térmico puede representarse mediante un número. Entonces cada sistema deberá estar caracterizado por una colección de variables que satisfacen la relación:

$$f(X, Y) = T \quad (1.9)$$

a la que se llama *ecuación de estado del sistema* [16].

Si el estado del sistema requiere de n variables independientes para su descripción, la ecuación de estado toma la forma:

$$f(X_1, X_2, \dots, X_n) = T \quad (1.10)$$

Una ecuación de estado representa las peculiaridades individuales de un sistema, es decir, indica como se encuentra el sistema y como es su comportamiento y ha de determinarse mediante experimentación o por aplicación de una teoría molecular. Como menciona Martínez M. en [20]: *Una ecuación de estado no es una consecuencia teórica de la termodinámica, si no que generalmente constituye una adición experimental a ella ya que expresa los resultados de experiencias en las que se miden las propiedades termodinámicas, con la mayor precisión posible dentro de un intervalo de valores limitado.* Por esta razón la ecuación de estado tiene la precisión que tienen los experimentos que condujeron a su formulación y se cumple únicamente dentro del intervalo de valores medidos, por lo que fuera de este intervalo puede tener validéz una ecuación de estado distinta.

Si el sistema bajo estudio es un fluido donde $X = P$, la presión hidrostática, y $Y = V$ el volumen que ocupa el fluido, y la temperatura T , y si se desconoce la relación funcional $F(P, V, T) = 0$ entre las variables, o no se puede expresar en una forma analítica en toda la región termodinámica, es posible obtener información por regiones limitadas estudiando los cambios infinitesimales en las variables termodinámicas.

1.2 Relaciones termodinámicas

Si un sistema experimenta un cambio de estado por el cual pasa de un estado inicial de equilibrio a un estado final de equilibrio muy próximo al primero, es decir, un proceso cuasiestático, las propiedades termodinámicas de dicho sistema experimentan pequeños cambios. Considere entonces un proceso cuasiestático mediante el cual se varía alguna propiedad termodinámica cualquiera descrita por X por una cantidad dX tal que $dX \ll \|X\|$, pero lo suficientemente grande para que su valor numérico no sea afectado por la influencia de unas cuantas moléculas. Matemáticamente podemos entonces describir este cambio calculando la diferencial total de X y así se obtiene, reescribiendo la ecuación 1.9

$$X = X(Y, T) \tag{1.11}$$

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_T dY + \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_Y dT \tag{1.12}$$

la ecuación 1.12 describe el cambio en X cuando las variables independientes que son Y y T sufren un incremento dY y dT , siendo un proceso cuasiestático. De igual manera que para X , se tiene que para Y y T ,

$$Y = Y(X, T) \tag{1.13}$$

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_T dX + \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_X dT \tag{1.14}$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial X} \right)_Y dX + \left(\frac{\partial T}{\partial Y} \right)_X dY \tag{1.15}$$

Lo que se pretende al realizar estos desarrollos matemáticos es obtener información de las propiedades de un sistema termodinámico a partir de la existencia de su ecuación de estado.

A partir de las ecuaciones 1.12, 1.14 y 1.15 se pueden calcular todas las propiedades del sistema termodinámico sin conocer la forma analítica de la ecuación de estado, siempre y cuando se disponga de las mediciones experimentales de dos propiedades que aparecen en dichas ecuaciones.

De este modo considere un sistema termodinámico simple donde $X = P$ sea la presión y $Y = V$ el volumen, relacionados por su temperatura T . Se sabe que su ecuación de estado puede expresarse mediante sus variables termodinámicas de alguna de las tres formas siguientes:

$$P = P(V, T) \quad (1.16)$$

$$V = V(P, T) \quad (1.17)$$

o bien,

$$T = T(P, V) \quad (1.18)$$

Suponga que se cuenta con los dispositivos experimentales con los que se puede controlar la presión y la temperatura y modificarlas controladamente para ver como responde el sistema, al observar el cambio en el volumen o la densidad, por ejemplo. Si se considera que V es función de P y T , es decir, $V = V(P, T)$, y responde a las variaciones de estos parámetros diferenciando se tendrá:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (1.19)$$

Si ahora se toma $P = P(V, T)$,

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT \quad (1.20)$$

Al considerar $T = T(P, V)$,

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV \quad (1.21)$$

Sustituyendo la ecuación 1.20 en 1.19 se tiene que:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT \right] + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (1.22)$$

desarrollando las multiplicaciones se llega a que

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (1.23)$$

y agrupando términos se obtiene

$$0 = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - 1 \right] dV + \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT \quad (1.24)$$

Ya que los cambios infinitesimales dV y dT , en la ecuación 1.24 son independientes, se pueden presentar dos casos:

(1) Si V varía y T permanece constante, implica que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \quad (1.25)$$

la cual es llamada la *regla del inverso*.

(2) Si ahora T varía y V permanece constante, implica que el paréntesis cuadrado que multiplica a dT es cero, y así, de la regla del inverso se obtiene:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = -1 \quad (1.26)$$

dicha ecuación es llamada *regla cíclica o relación cíclica*.

Estas ecuaciones relacionan las tres únicas posibles derivadas entre las variables termodinámicas P , V , T mismas que se emplearán a lo largo de este trabajo.

La manera en que un fluido responde a los cambios de presión a temperatura constante es decir, isotérmicamente, depende de que tan susceptible es y eso se puede medir observando el cambio en el volumen. Una medida de esta respuesta se obtiene al determinar la *compresibilidad isotérmica* κ_T , la cual se define como [17]:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.27)$$

Nótese que el signo negativo en la ecuación 1.27 obligará a que esta sea siempre positiva, ya que si se da un incremento en la presión $dP > 0$, siempre se producirá una disminución en el volumen del fluido, $dV < 0$. En general, la compresibilidad isotérmica será una función de las variables (P, V) y es de interés determinar su comportamiento en amplios intervalos de temperatura y presión.

También se puede determinar la manera en que el fluido responde a los cambios de temperatura a presión constante, a través de otra susceptibilidad, el coeficiente de expansión térmico isobárico (a presión constante) β_P , el cual se define por [17]:

$$\beta_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.28)$$

Haciendo uso de las ecuaciones 1.27 y 1.28 y de la relación cíclica se puede obtener,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = (-V\kappa_T) \left(\frac{1}{V\beta_P} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -1 \quad (1.29)$$

de esta forma,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\beta_P}{\kappa_T} = \gamma \quad (1.30)$$

donde γ es un coeficiente que relaciona la compresibilidad isotérmica κ_T y el coeficiente de expansión térmica β_P [17], en algunas ocasiones es necesario el uso de este coeficiente para compactar las expresiones matemáticas utilizadas.

En un sistema termodinámico, a nivel macroscópico hay dos diferentes formas de transferir energía al sistema y modificar el valor de su *energía interna*, es decir, la energía promedio de las moléculas de la sustancia en cuestión. La energía interna es función de tantas propiedades termodinámicas como son necesarias para especificar el estado de un sistema, sin embargo no es necesario conocer como es dicha *función de energía interna*, basta con saber que existe [17].

Existen dos formas de variar la energía interna de un sistema, la primer forma de cambiar la energía interna del sistema es manipulando sus alrededores, a lo cual se le llama *trabajo mecánico* W [17], [16]. Si un sistema experimenta un desplazamiento bajo la acción de una fuerza, se dice que se ha realizado trabajo. De este modo, si un sistema en conjunto ejerce una fuerza sobre su entorno y tiene lugar un desplazamiento, el trabajo realizado por o sobre el sistema se denomina trabajo externo. Así por ejemplo un gas encerrado en un cilindro, y a una presión uniforme, al expandirse y mover un pistón, realiza trabajo externo sobre su entorno. La segunda manera de cambiar la energía interna del sistema es mediante un modo no mecánico, al cual se le llama *calor* Q , donde el calor es “aquello” que se transmite entre un sistema y su entorno debido únicamente a una diferencia de temperatura entre ambos [18].

Del primer principio de la termodinámica, que es la ley de conservación de la energía aplicada a un sistema termodinámico en equilibrio, se deduce que existe una función de las propiedades de un sistema termodinámico cuyo valor en el estado final menos su valor en el estado inicial es igual al trabajo adiabático que se realiza al pasar de un estado a otro. Esta función se denomina *función de energía interna* donde U se denota como la energía interna descrita previamente. En base a esto se puede expresar que

$$W_{i \rightarrow f} = U_f - U_i \quad (1.31)$$

La diferencia $U_f - U_i$ se interpreta como la variación de energía del sistema. Es importante señalar que esta energía interna es un parámetro interno del sistema que depende de los parámetros externos como presión, volumen y la temperatura T que se controla de manera experimental y además, es una función de tantas propiedades termodinámicas como sean necesarias para especificar el estado de un sistema [17].

Se sabe que el estado de un sistema hidrostático, que puede describirse por ejemplo con P , V y T , queda completamente determinado cuando se definen dos propiedades por lo que la tercera es descrita por la ecuación de estado. Por lo tanto, la energía interna puede imaginarse como función de sólo dos cualesquiera de las propiedades termodinámicas. Si las propiedades que caracterizan dos estados difieren entre sí solo en cantidades infinitesimales, la variación de energía interna se puede expresar como un diferencial de energía es decir, dU . Entonces en el caso de un sistema hidrostático aislado adiabáticamente, si U se considera función de T y V , entonces se tiene:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (1.32)$$

o bien, considerando U función de T y P

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP \quad (1.33)$$

Si ahora el sistema bajo estudio no se encuentra aislado adiabáticamente, entonces la ecuación 1.31 no se cumple, ya que para que se cumpla la conservación de la energía, se deduce que ha existido transferencia de energía por medios distintos a la realización de trabajo. Esta energía

se define como calor. De esta forma se denomina calor a la energía transferida por medios no mecánicos y es igual a la diferencia entre la variación de la energía interna y el trabajo realizado [17]. Se designa a esta diferencia por Q ,

$$Q = U_f - U_i - W \quad (1.34)$$

es decir,

$$U_f - U_i = Q + W \quad (1.35)$$

la ecuación anterior 1.35 es la *primera ley de la termodinámica* [17].

Entonces, la realización de trabajo y el intercambio de calor son las formas de intercambio de energía mediante los cuales se modifica la energía interna del sistema. Debe quedar claro que el calor y el trabajo no son funciones de estado porque no son propiedades de un sistema, se manifiestan sólo durante un proceso, es decir, durante un cambio [21]. De este modo, una cantidad infinitesimal de trabajo es una diferencial inexacta, es decir, no es la diferencial de una función real de las propiedades termodinámicas. No existe una función de las propiedades termodinámicas que represente el trabajo en un cuerpo, de hecho el trabajo en un cuerpo no tiene significado. El trabajo es una actividad o proceso exterior que provoca un cambio en un cuerpo, especialmente la energía de un cuerpo. Entonces, para indicar que una cantidad infinitesimal de trabajo no es la diferencial matemática de una función W y para destacar que se trata de una diferencial inexacta se traza una raya en el signo diferencial o sea \bar{d} .

Un proceso infinitesimal sólo implica variaciones infinitesimales de las propiedades termodinámicas. Para dicho proceso la primera ley se expresa como

$$dU = \bar{d}Q + \bar{d}W \quad (1.36)$$

Si el proceso es infinitesimal y cuasiestático, dU y $\bar{d}W$ pueden expresarse únicamente en función de propiedades termodinámicas. Así, para un proceso infinitesimal cuasiestático de un sistema hidrostático se sabe que $\bar{d}W = -PdV$, donde el signo menos se debe a una convención para W , que considera cuando el sistema realiza trabajo sobre sus alrededores o cuando se realiza trabajo sobre el sistema por los alrededores. Por ejemplo, en la expansión de un gas contra una presión externa constante, el gas que está contenido en un cilindro cerrado

con un pistón movable y sin peso, el trabajo realizado está dado por $-P\Delta V$. Debido a que $\Delta V > 0$ (una expansión), el trabajo realizado es una cantidad negativa, es decir, el sistema realizó el trabajo. De la misma forma también se debe considerar una convención de signos para el calor, ya sea cuando entra o sale del sistema, estas consideraciones se resumen en la tabla 1.1.

Proceso	Signo
Trabajo realizado por el sistema sobre los alrededores	-
Trabajo realizado sobre el sistema por los alrededores	+
Calor absorbido por el sistema de los alrededores	+
Calor absorbido por los alrededores del sistema	-

Tabla 1.1: Convenio de signos para trabajo y calor [21].

Así tomando en cuenta la convención de signos, la ecuación 1.36 toma la forma

$$dU = \delta Q - PdV \quad (1.37)$$

Si un sistema experimenta un cambio de temperatura de T_i a T_f , durante la transferencia de calor se define a la capacidad calorífica media del sistema [17]:

$$C = \frac{Q}{T_f - T_i} \quad (1.38)$$

si tanto Q como T se hacen pequeños, entonces se tiene la *capacidad calorífica* C , que satisface

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.39)$$

La capacidad calorífica es entonces la razón de la cantidad de calor δQ necesaria para producir un cambio infinitesimal de temperatura dT . Así, por ejemplo, en un proceso isotérmico se tiene $C = \infty$, en un proceso adiabático $C = 0$, y C será positiva o negativa, dependiendo del signo de δQ . Es decir, sólo se tiene un valor definido para un proceso definido [17]. La razón $\frac{\delta Q}{dT}$ tiene un valor único cuando se mantiene constante la presión o el volumen. En estas condiciones, C se denomina capacidad calorífica a presión constante, C_P , de la forma

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P \quad (1.40)$$

Asimismo se define la capacidad calorífica a volumen constante, C_V ,

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V \quad (1.41)$$

En general, C_P y C_V son distintas. Cada sistema simple tiene sus propias capacidades caloríficas.

Ahora de la ecuación 1.37, se designa a U como función de dos cualesquiera de las coordenadas P , V y T , eligiendo a T y V se tiene la ecuación 1.32. Entonces de la expresión 1.32 y la definición para el primer principio 1.37 se tiene que:

$$\dot{d}Q - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (1.42)$$

$$\dot{d}Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \quad (1.43)$$

dividiendo la ecuación por dT se tiene que

$$\frac{\dot{d}Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \frac{dV}{dT} \quad (1.44)$$

La ecuación 1.44 se cumple para todo proceso que implique cualquier cambio dT y dV . De aquí se pueden tener dos casos

- Si V es constante, implica que $dV = 0$, y

$$\left(\frac{\dot{d}Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad (1.45)$$

- Si P es constante, la ecuación 1.44 se convierte en:

$$\left(\frac{\dot{d}Q}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_P \quad (1.46)$$

De la ecuación 1.28 se tiene que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \beta_P V \quad (1.47)$$

sustituyendo 1.45 y 1.47 en 1.46 se llega a:

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] V\beta_P \quad (1.48)$$

es decir,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{C_P - C_V}{V\beta_P} - P \quad (1.49)$$

Otras propiedades termodinámicas son las llamadas *propiedades adiabáticas*. La más importante a la cual se recurrirá más adelante en este trabajo es el *coeficiente de compresibilidad adiabática*, denotado por κ_S , donde el subíndice S indica que se trata de un proceso adiabático, de este modo dicho coeficiente se define como [16],

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (1.50)$$

Las compresibilidades isotérmica y adiabática pueden relacionarse de la siguiente manera,

$$\begin{aligned} -V\kappa_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P} \\ &= \frac{C_V}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{C_V}{C_P} (-V\kappa_T) \end{aligned}$$

es decir,

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{C_P}{C_V} \quad (1.51)$$

la fórmula generalizada de Reech [7]. Otras relaciones importantes entre las variables termodinámicas son [22]:

$$C_P - C_V = \frac{\beta_P^2 TV}{\kappa_T} \quad (1.52)$$

y

$$C_P = TV \frac{\beta_P^2}{\kappa_T - \kappa_S} \quad (1.53)$$

Como se mencionó anteriormente, para encontrar los parámetros que determinan el comportamiento de un sistema es necesario realizar mediciones experimentales de algunas de ellas, y realizar las operaciones necesarias con ayuda de las ecuaciones deducidas anteriormente. En la práctica es más sencillo obtener κ_S , de forma indirecta por medio de la velocidad de propagación del sonido c , ya que, como se verá en el capítulo 3, existe una relación funcional entre ambas mediante la *ecuación de Newton-Laplace* [22],

$$c^2 = \frac{1}{\rho\kappa_S} \quad (1.54)$$

El conocimiento de tres cantidades: el calor específico a presión constante C_P , la densidad volumétrica de masa ρ y la velocidad del sonido c , permiten la determinación de propiedades termodinámicas que caracterizan a un líquido. Generalmente es difícil realizar las mediciones de estas tres cantidades con una buena precisión. Particularmente a altas presiones, por lo que es apropiado usar un método indirecto que consiste en la medición de la velocidad del sonido y la

deducción del resto de las propiedades termodinámicas, según lo realizado por Petitot [23].

De datos de la velocidad del sonido en un rango amplio de presiones y del conocimiento de ρ y C_P a lo largo de una isobara (presión constante) generalmente tomada a presión atmosférica, es posible usar un método iterativo para calcular ρ , C_P , β_P , las compresibilidades isotérmica e isobárica, y la razón γ . Una de las dos ecuaciones que intervienen en este método es la que relaciona la velocidad del sonido, con la densidad ρ y el coeficiente de expansión térmica isobárico β_P , primeramente se sabe que de la ecuación 1.53 la capacidad calorífica a presión constante se expresa como

$$C_P = TV \frac{\beta_P^2}{\kappa_T - \kappa_S}$$

de donde se obtiene una expresión para κ_T de la forma

$$\kappa_T = \kappa_S + \frac{TV\beta_P^2}{C_P} \quad (1.55)$$

donde κ_T es la compresibilidad isotérmica dada por $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ y además la velocidad del sonido $c^2 = \frac{1}{\rho\kappa_S}$, así la ecuación 1.55 se expresa como

$$-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{c^2\rho} + \frac{TV\beta_P^2}{C_P} \quad (1.56)$$

dicha ecuación se puede expresar en términos de la densidad ρ , ya que $\rho = \frac{M}{V}$, por tanto $V = \frac{M}{\rho}$, de esta forma se llega a

$$-\frac{\rho}{M} \frac{-M}{\rho^{-2}} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{c^2\rho} + \frac{TM\beta_P^2}{\rho C_P} \quad (1.57)$$

si se multiplica esta expresión por $1/\rho$ se obtiene una de las ecuaciones que interviene en el proceso iterativo

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{c^2} + \frac{\beta_P^2 MT}{C_P} \quad (1.58)$$

La segunda ecuación que interviene en el método iterativo para calcular algunos parámetros termodinámicos relaciona la dependencia del calor específico C_P , con la presión P a temperatura constante, para deducir esta expresión se parte de la relación que existe entre la capacidad calorífica isobárica y la presión definida en el apéndice A del trabajo desarrollado por Darros Barbosa [41], de donde se obtiene que

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] \quad (1.59)$$

o bien,

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad (1.60)$$

Ademas, se sabe que $\beta_P V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, si se deriva nuevamente esta expresi3n con respecto a la temperatura, es decir

$$\frac{\partial}{\partial T}(\beta_P V) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1.61)$$

se obtiene

$$\beta_P \frac{\partial V}{\partial T} + V \frac{\partial \beta_P}{\partial T} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad (1.62)$$

Si se sustituye 1.62 en la ecuaci3n 1.60 se llega a

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left[V \beta_P^2 + V \left(\frac{\partial \beta_P}{\partial T}\right)_P \right] \quad (1.63)$$

ya que la densidad se define como $\rho = M/V$ finalmente se llega a

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -\frac{TM}{\rho} \left[\beta_P^2 + \left(\frac{\partial \beta_P}{\partial T}\right)_P \right] \quad (1.64)$$

Asi las ecuaciones diferenciales 1.58 y 5.7 se pueden resolver mediante un m3todo iterativo, el cu3l requiere como par3metros de entrada de la velocidad del sonido como funci3n de la temperatura y la presi3n, la densidad ρ como funci3n de la temperatura y presi3n constante, al igual que la capacidad calor3fica bajo las mismas condiciones de ρ . Muchos autores han empleado este m3todo como Petitet [23] y Sun et al. [24]. Este procedimiento num3rico recursivo se describe con mayor detalle en el ap3ndice B del trabajo descrito por S. Ayrinhac et al. en [25].

LA VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN DEL SONIDO

Es erróneo creer que la tarea de los físicos consiste en averiguar cómo es la naturaleza. La física se interesa por lo que podemos decir de la naturaleza.

Niels Bohr

Cuando se habla de un fenómeno ondulatorio, se puede entender, como lo menciona Albert Einstein: *un chisme que comienza en Washington rápidamente alcanza Nueva York, aun cuando ninguno de los individuos que tomó participación en su divulgación viaje entre las dos ciudades.* Este es una pequeña gran idea que ejemplifica lo que es una onda mecánica, la cual es una onda que viaja únicamente en un medio material. Si no hubiera personas que propagara el chisme (el medio) entonces, no habría forma de que éste llegase de una ciudad a otra.

Como se mencionó, es importante conocer la velocidad del sonido en los fluidos para así encontrar su ecuación de estado termodinámica. Sin embargo para plantear dicha ecuación es necesario primeramente describir que es un onda sonora, cuales son las características cualitativas y cuantitativas involucradas cuando se realiza una medición de la velocidad del sonido en un fluido, así como las técnicas experimentales más adecuadas que existen para cada caso. Éstos son los objetivos de este capítulo.

2.1 Ondas sonoras

Cuando se lanza una piedra a un charco de agua que se encuentra tranquila o en leve movimiento, se ve que al momento que la piedra toca el agua, ésta comienza a moverse hacia arriba y hacia abajo; después de un tiempo, el agua que esta un poco más alejada del punto inicial donde cayó la piedra, la cual antes estaba tranquila, también empieza a moverse hacia arriba y hacia abajo. Si el charco es pequeño se logra ver que este movimiento llega hasta la orilla, es decir, se propaga.

Lo que pasa al lanzar la piedra al agua, es perturbarla, es decir, sacarla de su estado de tranquilidad (o reposo). Además de perturbar ese estado de reposo del agua, ésta perturbación se propaga en el charco, es decir, a medida que pasa el tiempo, llega cada vez mas lejos del punto inicial de perturbación. Lo que se puede apreciar en la superficie del agua como resultado de la perturbación es una *onda*. Una onda también surge cuando se genera un sonido al chocar las palmas de las manos por ejemplo, ésta no se puede ver como en el caso de la superficie del charco de agua, pero si se puede percibir mediante los oídos.

Hay mecanismos físicos que hacen que una perturbación que se produce en un lugar determinado tenga efectos en otro lugar situado a una cierta distancia y después de un cierto tiempo. Algo que se debe tener en cuenta es que solo se propaga la perturbación, no hay ningún cuerpo ni otro agente físico que se desplace desde el lugar de origen hasta el lugar de llegada. Entonces, la perturbación es una variación de alguna magnitud física con respecto a un valor inicial, ya sea un desplazamiento, la presión, la densidad, etc. La manera en la que ésta variación se propague será muy diferente en cada caso [26].

El hecho de que la perturbación se propague indica que se está propagando energía, que es la que permite que la magnitud perturbada en un punto también pueda resultar perturbada en otro punto despues de un cierto tiempo. En otras palabras, y volviendo nuevamente al ejemplo del charco de agua, cuando es lanzada la piedra al agua se le comunica una cierta energía, que es la que provoca la perturbación. Y posteriormente esta energía se va propagando y es la que

permite que la perturbación vaya apareciendo cada vez más lejos. Por tanto, en una onda no hay movimiento neto de materia, solo hay propagación de energía y de cantidad de movimiento [27]. Es importante que estas nociones queden claras, ya que se incluirán en la deducción matemática de la propagación de sonido en un líquido más adelante.

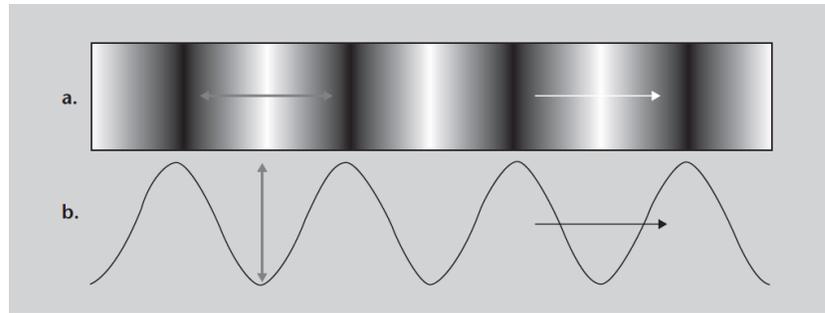


Figura 2.1: a) Onda longitudinal: el color mas claro o mas oscuro indica un valor mas o menos alto de la magnitud perturbada. b) Onda transversal, varía en dirección perpendicular a la dirección de propagación .

Las ondas se clasifican en función de diferentes características. En el sentido de la vibración, esto es en ondas transversales y ondas longitudinales (ver figura 2.1). En una onda transversal, la vibración es perpendicular a la dirección de propagación, la onda en el agua, es un ejemplo de onda transversal, ya que la onda se desplaza en la dirección paralela a la superficie del agua, pero hace oscilar el medio arriba y abajo. En una onda longitudinal, la vibración es en la misma dirección que la de propagación [26]. Las ondas sonoras son un tipo de onda longitudinal, donde las partículas del medio se mueven hacia adelante y hacia atrás y crean zonas de mayor o menor densidad como resultado de variaciones de presión de un punto a otro punto a través de cualquier medio material, sea sólido, líquido o gas (ver figura 2.2). Además, se propagan con una velocidad específica para cada medio la cual depende de las propiedades de dicho medio que experimenta la perturbación. Así, en un líquido la velocidad es mayor que en un gas y en un sólido es mayor que en un líquido [28].

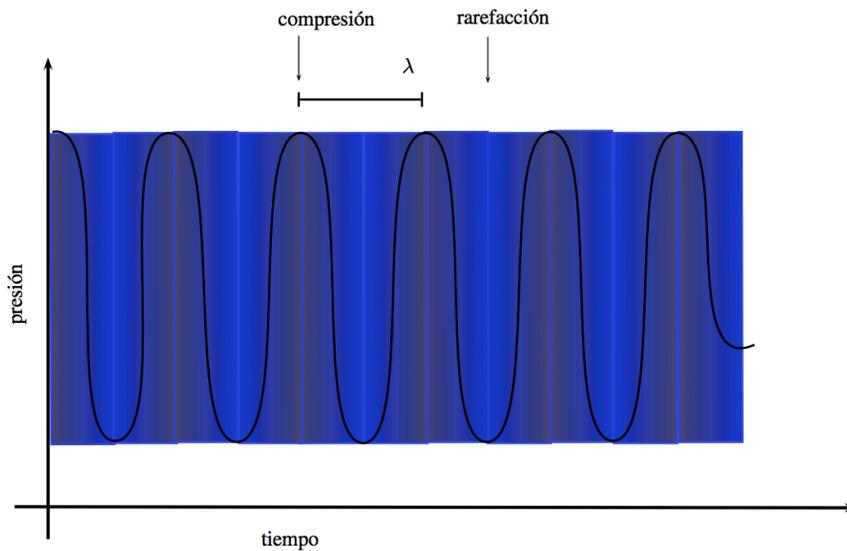


Figura 2.2: Fluctuación de la presión de una onda de sonido creando zonas de rarefacción y compresión.

2.1.1 Características cuantitativas y cualitativas

Las diversas medidas cuantitativas necesarias para describir una onda son: fase, frecuencia, periodo, velocidad de propagación, longitud de onda y número de onda. La *frecuencia* f es el número de oscilaciones en una unidad de tiempo. Por el contrario, el tiempo necesario para que se lleve a cabo una oscilación es el *periodo*, \mathcal{T} , por lo tanto $\mathcal{T} = 1/f$. Las unidades de frecuencia son múltiplos del hertz (Hz). Un hertz es el número de oscilaciones que hay en un segundo (ciclos por segundo). La *longitud de onda* λ , es la distancia que hay entre el mismo punto de dos ondulaciones consecutivas. Por el contrario, el número de ciclos en una distancia es $1/\lambda$, y el *número de onda* k es el número de radianes en un ciclo, $k = 2\pi/\lambda$ [29].

El progreso de una onda es descrito por una *velocidad de onda* c (ó *velocidad del sonido* en el caso de una onda sonora). La velocidad de onda depende del material y, excepto para materiales isotrópicos, es decir, materiales que presentan las mismas propiedades físicas en todas direcciones, ésta depende también de la dirección de propagación. Para los fines de este trabajo de tesis se considera que todos los gases y líquidos son isotrópicos, ya que de no ser así el problema a resolver se complica considerando otros parámetros como la estructura molecular de la materia, por lo

cual si se considera un fluido ideal, la velocidad de onda depende únicamente del material [8]. La fase total, temporal y espacial de una onda que se propaga es: $\phi = kx - \omega t = k(x - ct)$, donde $c = \omega/k = f\lambda$, la velocidad de onda, así la fase indica la situación instantánea en el ciclo de la onda. La velocidad de onda se determina por las fuerzas de la elasticidad e inercia propias del material [29].

La velocidad de propagación del sonido varía dependiendo del tipo y características del material por el que atraviese. También varía con la temperatura ya que ésta interviene con la energía interna del sistema, ya que un aumento de energía interna debido al aumento de la temperatura favorece la interacción entre las moléculas y de este modo la propagación de energía que lleva la onda de sonido [17], [26]. Otros factores, además de la temperatura, que determinan la velocidad del sonido a través de una sustancia son la densidad y la compresibilidad [28]. Estos dos términos se refieren a la cantidad y distancia de las moléculas, respectivamente, por lo que la velocidad es inversamente proporcional a la compresibilidad, es decir, las moléculas en los medios más compresibles están muy separadas, por lo que transmiten el sonido más lentamente, por lo tanto los materiales con mayor densidad y menor compresibilidad transmitirán el sonido a una mayor velocidad [29].

Gas	c [m/s]	Líquido	c [m/s]	Sólido	c [m/s]
Aire	343	Alcohol etílico	1144	Concreto	3200
Nitrógeno	336	Acetona	1174	Titanio	6070
Oxígeno	314	Benzeno	1298	Acero	5790
Dióxido de Carbono	266	Hexano	1203	Cobre	4600
Metano	440	Mercurio	1450	Oro	3240

Tabla 2.1: Velocidad del sonido para distintas sustancias a una atmósfera de presión y 25°C [30].

Para tener una idea de los valores aproximados de la velocidad del sonido c en las sustancias, la velocidad del sonido en el aire a temperatura ambiente y presión atmosférica es de aproximadamente 340 m/s . En una sustancia líquida, la velocidad es de alrededor de 1200 m/s y en un sólido de 5000 m/s (como lo muestra la tabla 2.1) a temperatura ambiente. La velocidad del sonido en un sólido depende en una muy pequeña proporción de la temperatura, menos del 10

o 15 % desde la temperatura cero hasta casi su punto de fusión, algo que no pasa con los gases [28].

Hay parámetros físicos que influyen en la propagación de las ondas tales como: dispersión del haz o atenuación geométrica, energía de absorción o atenuación del material y reflexión. La atenuación geométrica es causada por la dispersión de la onda debido a su fuente que es de tamaño finito como lo es un transductor [29]. Una fuente típicamente produce un haz cónico, en el cual el ángulo de divergencia se determina por el tamaño del transductor y la longitud de onda, es por eso la importancia de seleccionar una frecuencia de excitación adecuada en los experimentos y asegurar de este modo una onda plana. Esta atenuación cambia la energía contenida de una onda, pero no la velocidad o la forma de la onda [29]. La atenuación del material ocurre debido a interacciones de fricción internas, la cual convierte la energía cinética en calor. Estos son procesos moleculares como viscosidad y plasticidad, también como respuesta de la estructura del material. La reflexión sucede cuando el sonido se encuentra con un obstáculo, lo que hace la mayor parte de la energía de la onda, es cambiar de fase y volver por el mismo camino por el que ha llegado, pero en sentido contrario [29].

La variación de c con la frecuencia y la dispersión, es pequeña. En los sólidos es usualmente menor al 1 % [28]. En los fluidos es raramente mayor que el 25 %, excepto en el caso de un gas ya que es más sensible. En contraste a la velocidad, la absorción es altamente dependiente de la frecuencia y la temperatura [28]. Por ejemplo, una onda plana de sonido de frecuencia 10^3 Hz puede viajar cientos de metros sin una atenuación apreciable en su intensidad, pero en el caso de que la propagación sea en un gas a una frecuencia arriba de 1 MHz su intensidad es en general apenas medible después de 10 cm , y en un líquido o en un sólido arriba de 50 MHz . La longitud de onda a estas frecuencias es 0.03 cm en un gas, 0.002 cm en un líquido, y 0.01 cm en un sólido respectivamente [28]. Ésta es la fuerte dependencia de la frecuencia con la absorción, además con el hecho de que en un proceso físico dado, usualmente contribuye significativamente a él sólo en una frecuencia particular y un rango de temperaturas que ha hecho que los estudios de absorción sean muy importantes para la investigación acerca de las propiedades físicas de la materia [20].

2.2 Técnicas experimentales de mediciones ultrasónicas

La producción de vibraciones ultrasónicas son generalmente efectuadas con la ayuda de cristales piezoeléctricos, de los cuales el cuarzo es usualmente preferido por su alta resistencia mecánica. Una placa de cuarzo puede hacer vibraciones en uno de sus modos de vibración mediante la aplicación de un campo eléctrico alternante con una frecuencia apropiada a lo largo de la dirección determinada, y es así como el dispositivo produce las ondas, a este dispositivo se le conoce como *transductor* [29]. De este modo, un transductor se define como un dispositivo capaz de transformar o convertir un determinado tipo de energía de entrada en otra de diferente a la salida.



Figura 2.3: Rango de frecuencias de vibraciones acústicas [8].

Los métodos que hacen uso de las ondas de ultrasonido, las cuales tienen frecuencias arriba de 20KHz como lo muestra la figura 2.3 han sido usados extensivamente en diversas áreas como en electrónica avanzada [29]. Algunas de las aplicaciones más comunes son en la industria, por ejemplo en inspección de defectos en partes industriales, detección de porosidades, hoyos, irregularidades y hasta composiciones de material. La velocidad de propagación de una onda, proporciona características específicas del objeto de estudio sobre el que se propague el sonido la cual se puede medir con gran precisión, limitandose sólo por características tecnológicas como por ejemplo el tiempo de respuesta del sistema de transductores que se use.

Los métodos experimentales utilizados en la determinación de la velocidad del sonido en un medio, se pueden clasificar en tres grandes grupos [8]:

- El *método interferométrico* el cual es apropiado para líquidos y gases, por debajo de 1 MHz de frecuencia.
- El *método óptico*, el cual es apropiado para líquidos y gases.
- El *método de pulsos*, apropiados para líquidos y sólidos.

Metódo interferométrico

El método interferométrico es regularmente más usado en la medición de la velocidad del sonido en gases y si éste se encuentra a muy bajas densidades es el único método práctico. Aunque también es útil en líquidos. Este método consiste en un transductor el cual es excitado con lo que se genera una onda plana la cual viaja a través del fluido hasta un reflector de plano que es mantenido paralelo al transductor y que puede ser desplazado normalmente a lo largo de la dirección del haz sonoro. Cuando la distancia entre el transductor y el reflector es un número entero de semilongitudes de ondas, se establece una onda estacionaria en la columna del fluido [8].

La onda reflejada que regresa a la superficie del cristal del transductor está entonces desfasada 180 grados con el movimiento del cristal, resultando en una disminución de la amplitud de la oscilación lo cual esta acompañado de una disminución de la corriente alterna que pasa por el cristal del transductor. Si se hace la medición de la corriente en el cristal, que presenta estrechos mínimos, y si se determina la distancia recorrida por el reflector entre sucesivos mínimos se puede obtener directamente el tamaño de la semilongitud de onda sonora a la frecuencia del oscilador. De estas dos mediciones, se puede calcular la velocidad del sonido [8]. Como muchos experimentos que se realizan en el laboratorio, este método presenta dificultades técnicas, como la pérdida de paralelismo entre el transductor y reflector lo que causa pérdida de precisión en la medición de la velocidad por las variaciones mínimas de corriente que se miden.

Metódo óptico

El método óptico depende del hecho de que cuando una onda de sonido pasa a través de un medio produce alternativamente regiones de rarefacción y compresión en el cual entonces actua

sustancialmente como una rejilla de difracción [8]. Las regiones densas en las que gran número de moléculas se agrupan acercándose mucho entre sí se llaman compresiones. Una compresión corresponde a una región de alta presión. Las regiones que tienen relativamente pocas moléculas se conocen como rarefacciones y corresponden a zonas de baja presión (ver figura 2.4).

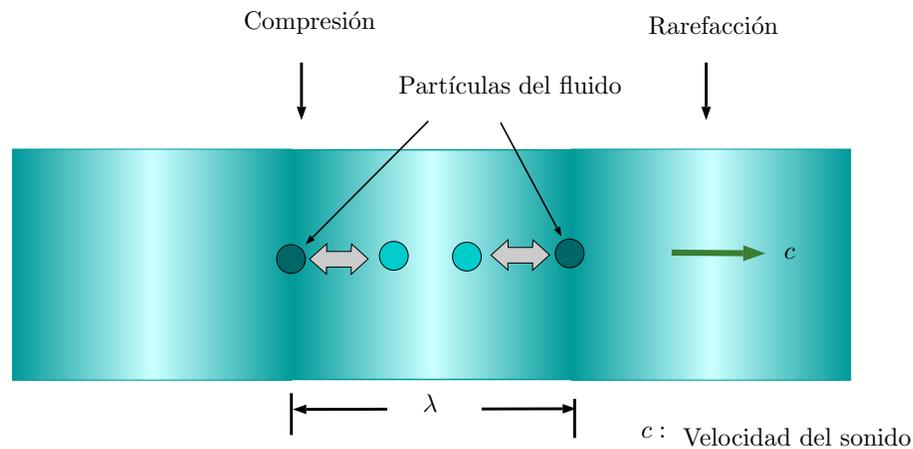


Figura 2.4: Las compresiones y rarefacciones se alternan a través del medio en la misma forma que las partículas de aire individuales oscilan de un lado a otro en la dirección de la propagación de la onda [26].

A partir de los ángulos en los que diversos ordenes difractados aparecen se obtiene la longitud de onda. La intensidad de un orden dado depende entre otras cosas de la amplitud de la onda de sonido, y por mediciones de su intensidad en patrones de difracción a diferentes distancias de la fuente es posible obtener el coeficiente de absorción [29]. Las intensidades de las líneas difractadas en los gases son considerablemente más débiles que en líquidos, por lo que este método es raramente usado en gases a menos que sea usada una onda de sonido muy intensa. El método óptico ha sido usado ampliamente para medir la velocidad de sonido de ondas hipersónicas en líquidos [29].

Metódo de pulsos

El método de pulsos es el más utilizado en la actualidad para realizar mediciones de la velocidad del sonido en líquidos y sólidos. A lo largo de los años han surgido distintas variantes del mismo por su utilidad y precisión, variantes como la técnica de transmisión y la de pulso-eco, las cuales son muy parecidas como se verá a continuación.

En ambas técnicas la energía ultrasónica es transmitida continuamente al medio. En la primera técnica, sólo se hace una corta transmisión, es decir, la transmisión del cristal de cuarzo está siendo conducida por pulsos de corriente alterna de duración tan solo de unos cuantos segundos [7]. Un transductor similar colocado al final del otro lado del medio actúa como un receptor el cual transforma de vuelta el pulso ultrasonico en un pulso de corriente alterna. La medición del tiempo de llegada del pulso ultrasonico en el receptor determina la velocidad, mientras que de la corriente inducida en él se determina la absorción. En el método de pulso-eco, el transductor receptor es remplazado por la pared del contenedor de la muestra y el mismo transmisor de la onda actúa como un receptor de la onda reflejada (ver figura 2.5). Una vez que el pulso emitido es detectado se determina el tiempo que tardó en ser registrado, entonces la velocidad se determina como la distancia sobre el tiempo registrado [4].

Para que las mediciones mediante el método de pulsos sean buenas es necesario que [8]:

- El pulso ultrasónico contenga muchas ondas sinusoidales.
- La distancia entre los dos transductores sea grande comparada con la longitud del pulso ultrasónico.
- La distancia entre los dos transductores no debe ser tan grande comparado con el pulso ultrasónico para que la respuesta no sea muy débil en el receptor.

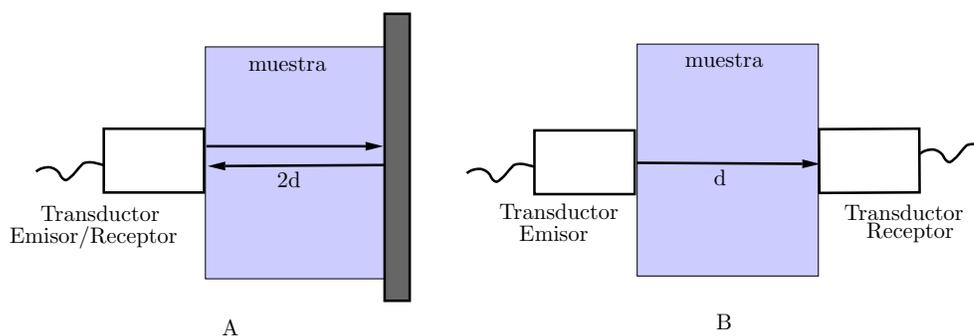


Figura 2.5: Técnicas de medición de la velocidad del sonido mediante pulsos. I) Técnica de pulso-eco; II) Técnica de transmisión [7].

El coeficiente de absorción de las ondas planas con que se trabaja y la velocidad de la onda depende de su frecuencia y de la naturaleza del medio solamente, y son independientes de la amplitud de la onda y de la geometría del recipiente en el caso de un fluido o la forma en caso de un sólido. Esto hace que la interpretación de los resultados sea sencilla y también mantiene los cálculos teóricos en un mínimo. La condición para la obtención de una onda plana es que las dimensiones lineales de la sección transversal del transductor y del medio en contacto con el, se encuentren normales a la dirección de propagación, y que ésta sea grande comparada con la longitud de onda de dicha onda [29].

Para más detalle sobre las técnicas de medición de la velocidad del sonido véase [8] capítulo 4, secciones 4.1 y 4.2.

CARÁCTER TERMODINÁMICO DE LA VELOCIDAD DEL SONIDO

El matemático juega un juego en el que él mismo inventa las reglas, mientras que el físico juega un juego en el que las reglas son proporcionadas por la naturaleza; pero a medida que pasa el tiempo se hace cada vez más evidente que las reglas que el matemático encuentra interesantes son las mismas que las que ha escogido la naturaleza.

Paul Adrien Maurice Dirac

Como se ha venido mencionando en los capítulos previos, existe una ecuación que relaciona la velocidad del sonido c y la compresibilidad adiabática κ_S . En este capítulo se plantea dicha relación conocida como la *ecuación de Newton-Laplace* (ecuación 1.54), considerando todos los parámetros físicos involucrados en su deducción.

La propagación del sonido se restringirá a ondas acústicas planas con velocidad de onda c . Este tipo de ondas serán producidas experimentalmente en el laboratorio, trabajo que será desarrollado en el capítulo cuatro. Un modelo simple de propagación, el cual se abordará en esta sección supone que no hay pérdida de fluido. Además, se supone que la propagación del sonido es un proceso adiabático, lo que también será corroborado en este apartado.

3.1 Ecuación de Newton-Laplace

Para encontrar la relación entre la compresibilidad adiabática κ_S y la velocidad del sonido c , se realiza una comparación entre la propagación de una onda sonora con la propagación de una onda compresional en un fluido [31]. Se considera una columna de sección transversal de área A que contiene a un fluido con una presión inicial P , densidad ρ y con un volumen inicial $V_i = V$, de este modo la masa del fluido dentro de la columna se determina por la expresión $\rho = m/V_i$. En un extremo se encuentra un pistón de masa despreciable que se puede deslizar hacia la derecha para comprimir el fluido como se muestra en la figura 3.1.

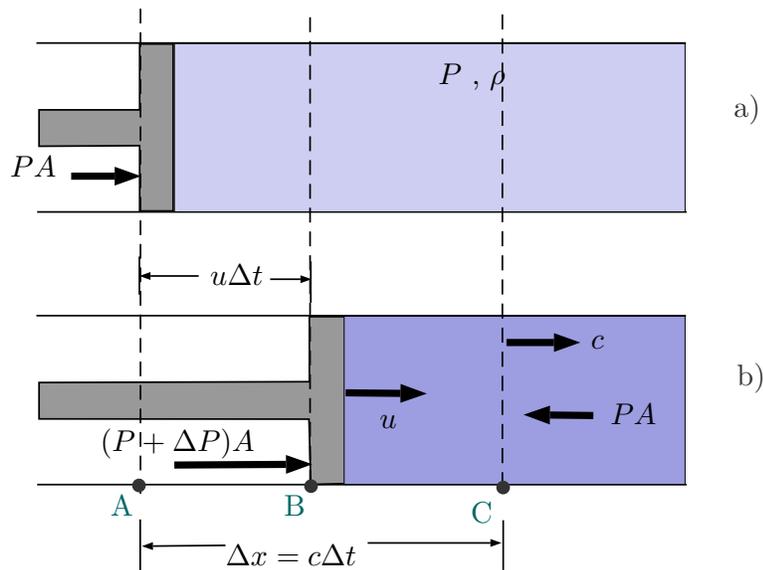


Figura 3.1: Un pulso de onda longitudinal producido por un émbolo que repentinamente se empuja hacia la derecha con una velocidad u . En un instante de tiempo Δt , la onda recorre una distancia $c\Delta t$ mientras que el émbolo recorre una distancia $u\Delta t$ [32].

Al aplicar la fuerza $A(P + \Delta P)$ sobre el pistón éste se moverá hacia la derecha con una velocidad u y comprimirá el fluido, la parte frontal del pistón se moverá a la velocidad c , la cuál corresponde al frente de onda tal y como se muestra en la figura 3.1, donde la distancia $\Delta x = c\Delta t$ es la longitud de la columna que contiene al fluido no perturbado, y la distancia $u\Delta t$ es la recorrida por el pistón en el instante de tiempo Δt .

De este modo, se tienen dos velocidades, por un lado está la velocidad del émbolo u y por otro lado está la velocidad de la onda (velocidad del sonido) c . Dichas velocidades no son iguales ya que el pistón con velocidad u se detendrá en algún momento y la velocidad de la onda c continuará propagandose a una velocidad mucho mayor que u [31].

Entonces, el volumen que ocupa el fluido en el estado inicial (estado a) de la figura 3.1) será $V_i = \mathbf{A}c\Delta t$. De este modo se puede obtener una expresión para la masa a partir de la expresión de la densidad de la forma:

$$m = \rho V_i = \rho(\mathbf{A}c\Delta t) \quad (3.1)$$

Ahora ya que se tiene esta masa, se analiza su movimiento al ser comprimida. Dado que el sistema no se encuentra en equilibrio termodinámico cuando es perturbado, es decir, no se encuentra en: equilibrio mecánico, equilibrio químico y equilibrio térmico, se aplica la segunda ley de Newton a la masa m considerando que solo hay desplazamiento hacia la derecha y hacia la izquierda. Considerando un diagrama de cuerpo libre para la masa m como en la figura 3.2, la fuerza total \vec{F}_{Tot} sobre la masa será

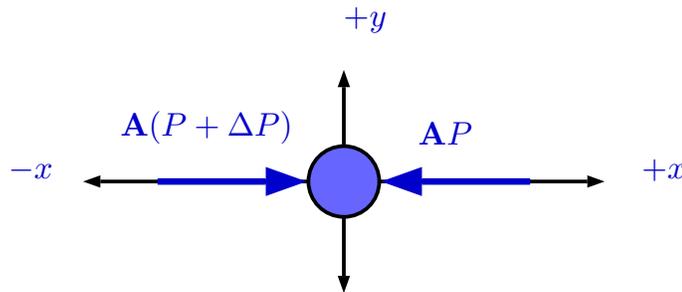


Figura 3.2: Diagrama de cuerpo libre de la masa de fluido.

$$\vec{F}_{Tot} = \mathbf{A}(P + \Delta P)\hat{i} - \mathbf{A}P\hat{i} = \mathbf{A}\Delta P\hat{i} \quad (3.2)$$

así,

$$\mathbf{A}\Delta P = \frac{m(u - u_o)}{\Delta t} \quad (3.3)$$

donde $m(u - u_o)$ es el cambio del momento lineal de la masa.

Si se supone que el pistón parte del reposo, es decir $u_o = 0$, se tiene que

$$\mathbf{A}\Delta P = \frac{mu}{\Delta t} \quad (3.4)$$

por la ecuación 3.1,

$$\mathbf{A}\Delta P = \frac{\rho(\mathbf{A}c\Delta t)u}{\Delta t} \quad (3.5)$$

$$\Delta P = \rho uc \quad (3.6)$$

Si se hace uso de la propiedad termodinámica definida previamente como el coeficiente de compresibilidad adiabático dado por

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta P} \right)_S \quad (3.7)$$

se puede obtener una expresión para ΔP de la forma

$$\Delta P = -\frac{1}{\kappa_S} \frac{\Delta V}{V} \quad (3.8)$$

puesto que el volumen original del fluido sujeto a compresión es $V = Ac\Delta t$, el cambio en el volumen ΔV se expresa como el volumen desplazado por el embolo dado por

$$\Delta V = -Au\Delta t \quad (3.9)$$

donde el signo negativo significa que el volumen ha disminuido. De esta forma se llega a que

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{Au\Delta t}{Ac\Delta t} = -\frac{u}{c} \quad (3.10)$$

si se sustituye este resultado 3.10 en la ecuación 3.8 se tiene que

$$\Delta P = \frac{1}{\kappa_S} \frac{u}{c} \quad (3.11)$$

finalmente, esta expresión se iguala con la obtenida previamente para el cambio de presión (ecuación 3.6) con lo cual se llega a que

$$\rho uc = \frac{1}{\kappa_S} \frac{u}{c} \quad (3.12)$$

o bien,

$$c^2 = \frac{1}{\kappa_S \rho} \quad (3.13)$$

Una expresión parecida a la anterior, deducida para la velocidad del sonido, fue obtenida por Newton, y llegó a que [17],

$$c = \sqrt{\frac{-1}{\rho \Delta V / V \Delta P}} \quad (3.14)$$

Newton consideró la magnitud $\Delta V / V \Delta P$ como el coeficiente de compresibilidad isotérmica. Posteriormente Laplace demostró que dicha expresión es realmente el coeficiente de compresibilidad adiabática, situación que fue asumida en la demostración desarrollada en este trabajo llegando a la expresión demostrada 3.13 [17].

Para demostrar este hecho, se considera que se tiene una columna del fluido, con una sección transversal de área A , entre dos planos, uno en el centro de una compresión (la zona de mayor densidad) y uno en el centro de una rarefacción (la zona de menor densidad), separados a una distancia $\frac{\lambda}{2}$, donde λ será la longitud de onda de la onda acústica como se muestra en la figura 3.3. La temperatura en el centro de la compresión es mayor que la del centro de la rarefacción en ΔT , es decir $T_1 > T_2$ [17], ya que está relacionada con la densidad del fluido.

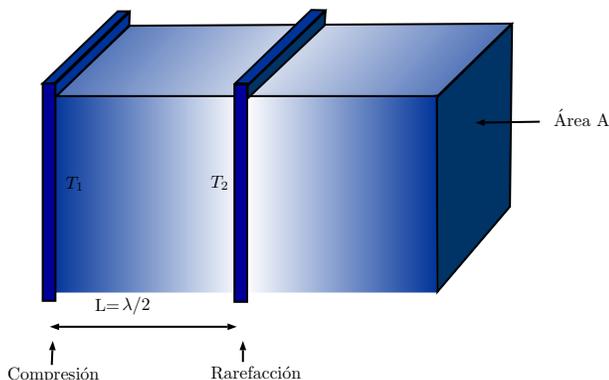


Figura 3.3: Conductividad térmica en una columna de fluido.

La cantidad de calor transferido durante un proceso es denotado por Q . La cantidad de calor transferido por unidad de tiempo es llamado razón de transferencia de calor denotado por \dot{Q} , lo que significa derivada con respecto al tiempo. De este modo la cantidad de calor transferido en un intervalo de tiempo se determina por

$$Q = \int_0^{\Delta t} \dot{Q} dt \quad (3.15)$$

La razón de conducción de calor a través de una placa es proporcional a la diferencia de temperatura a lo largo de los planos de la placa y el área de transferencia de calor, pero es inversamente proporcional al grosor de la placa, esto es,

$$\text{Razón de conducción de calor} \propto \frac{(\text{Área})(\text{Diferencia de temperatura})}{(\text{Grosor})} \quad (3.16)$$

es decir,

$$\dot{Q} = -kA \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (3.17)$$

donde Δx es el grosor de la placa, A es el área y k es la conductividad térmica del material, la cual es una medida de la habilidad del material para conducir el calor [34].

Entonces, el calor conducido entre dos partes de la columna del fluido (Q_1) separadas a una distancia $\lambda/2$ entre las cuales existe una diferencia de temperatura $\Delta T = T_1 - T_2$, en un tiempo t , está dado por [17],

$$Q_1 = KA \frac{\Delta T}{\lambda/2} t \quad (3.18)$$

ya que $c = \frac{\lambda/2}{t}$, entonces $t = \frac{\lambda}{2c}$ de este modo se tiene que,

$$Q_1 = kA \frac{\Delta T}{\frac{\lambda}{2}} \frac{\lambda}{2c}$$

es decir,

$$Q_1 = KA \frac{\Delta T}{c} \quad (3.19)$$

Ahora, la cantidad de calor que se necesita para aumentar la temperatura de la masa de fluido (Q_2) que se encuentra entre la compresión y la rarefacción en ΔT esta dada por [34],

$$Q_2 = C_V m \Delta T$$

donde C_V es el calor específico de la sustancia y m es la masa, ya que la densidad es $\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{A\lambda/2}$ la masa se puede expresar como,

$$m = \rho A \frac{\lambda}{2}$$

de este modo,

$$Q_2 = C_V \rho A \frac{\lambda}{2} \Delta T \quad (3.20)$$

La propagación de la onda será adiabática si el calor conducido no es suficiente para poder aumentar la temperatura del fluido en ΔT , es decir,

$$Q_1 \ll Q_2 \quad (3.21)$$

Equivalentemente,

$$KA \frac{\Delta T}{c} \ll C_V \rho A \frac{\lambda}{2} \Delta T \quad (3.22)$$

De la relación 3.22, se tiene que la condición para que la propagación sea adiabática es,

$$\frac{2K}{C_V \rho c} \ll \lambda \quad (3.23)$$

En general, las longitudes de onda de las ondas sonoras que se utilizan cumplen con esta condición [17].

Para ejemplificar esto de forma numérica, considere que la propagación del sonido se lleva a cabo en un gas, en el aire por ejemplo, bajo ciertas condiciones, así se tienen los siguientes parámetros (véase [17]):

$$T = 273K$$

$$K = 0.0237W/m.K$$

$$c = 331m/s$$

$$\rho = 1.239kg/m^3$$

$$C_V = 0.716kJ/kg.K$$

al sustituir éstos parámetros en la expresión 3.23, se tiene que,

$$\frac{2K}{C_V \rho c} = \frac{2 \times 0.0237W/m.K}{(331m/s) \times (1.239kg/m^3) \times (0.716kJ/kg.K)} = 155nm$$

Es claro que este valor es mucho más pequeño que la longitud de onda de una onda sonora ya que ésta es del orden de centímetros. En el caso de líquidos, este valor será aun más pequeño, por lo que se podrá asegurar que la propagación del sonido en el líquido será un proceso adiabático.

Hasta ahora ya se conoce la ecuación que relaciona c y κ_S en un proceso adiabático, con lo que es posible relacionar éstas variables termodinámicas y encontrar las ecuaciones de estado.

ESTADO DEL ARTE

La aplicación de altas presiones a los alimentos (entre 100 y 1000 MPa) ha despertado un enorme interés científico en los últimos años. Actualmente, existen dos procedimientos de aplicación de altas presiones en los alimentos: la presión dinámica, todavía no utilizada a nivel industrial y la presión estática, que es la que hoy tiene aplicación práctica. En la alta presión dinámica el incremento de presión se origina en un tiempo muy corto de milésimas de segundo, lo cual genera una onda de choque sobre el alimento, denominada onda de choque hidrodinámica. Esta tecnología consigue la inactivación de microorganismos y el ablandamiento de ciertos tejidos, como carne, por ruptura de la estructura celular [13]. Este procedimiento actualmente se encuentra en fase de estudio y desarrollo y no es objeto de estudio en este trabajo de tesis.

La aplicación de alta presión estática se basa en someter a un producto a elevados niveles de presión hidrostática en un rango de 100 a 1000 MPa de forma continua durante algunos minutos. A este tipo de tecnología se le denomina comúnmente altas presiones hidrostáticas (APH). Y es precisamente este tipo de tecnología aplicada en la cual se enfoca este trabajo. El tratamiento de alta presión ha sido reconocido hace más de un siglo como una técnica potencial de conservación de alimentos debido a su capacidad para inactivar microorganismos sin efectos adversos sobre la calidad de los alimentos. Actualmente el desarrollo en la tecnología de los equipos de procesamiento por alta presión ya han puesto en práctica una serie de aplicaciones comerciales exitosas [7].

4.1 Descripción general del equipo de APH y medición de la velocidad del sonido

Muchos autores han empleado su propia metodología y construido su propio equipo de laboratorio para la medición de la velocidad del sonido en los gases y líquidos ya que como se vió anteriormente existen distintos métodos adecuados para cada caso, los cuales se realizan ya sea variando la temperatura o la presión. Estas metodologías se han reproducido para distintos compuestos químicos, como el amoníaco NH_3 [35], el cuál se basó en la técnica de pulso-eco a una presión de 125 MPa hasta una temperatura de 480 K , también se han realizado las mismas mediciones en mercurio líquido [9] utilizando la misma técnica y otra distinta como el método óptico [25], obteniendo resultados semejantes.

Las mediciones de la velocidad del sonido que se realizan en laboratorio hacen uso de un sistema de compresión de líquidos como el descrito por Van Itterbeerk en 1965 [36] quien a su vez siguió ideas de investigadores como Bridgmann y Hatmann en 1941. Actualmente el equipo de APH está compuesto por una vasija de presión la cual es un cilindro de pared gruesa metálica construido de una aleación de cobre-berilio (CuBe, Beryl 25) y recubierto por una capa fina de oro, con un volumen aproximado de 45 ml , diámetro interno de 30 mm y altura de 64 mm , diámetro exterior de 100 mm y altura exterior de 198 mm , la cual ha sido diseñada para trabajar con presiones de hasta 700 MPa en un intervalo de temperaturas de 233.16 K hasta 317.16 K [7].

Además el equipo cuenta con un sistema de bombeo el cual es diseñado para ejercer una presión hidrostática sobre la vasija que contiene la muestra, consta de una bomba hidráulica y de dos transductores de presión los cuales recolectan las mediciones de la velocidad del sonido. El prototipo también cuenta con un baño térmico para tener control de la temperatura, el cual está conectado a un tanque mediante un sistema de mangueras donde se encuentra sumergida la vasija, éste trabaja con un rango de temperaturas de 233 K hasta 423 K , todo el sistema se encuentra aislado térmicamente [7]. El dispositivo se complementa con un sistema de adquisición de datos conectado a un equipo de cómputo como lo muestra el diagrama de la figura 4.1. Además este sistema está equipado con sensores de temperatura y de presión lo cual facilita enormemente las mediciones.

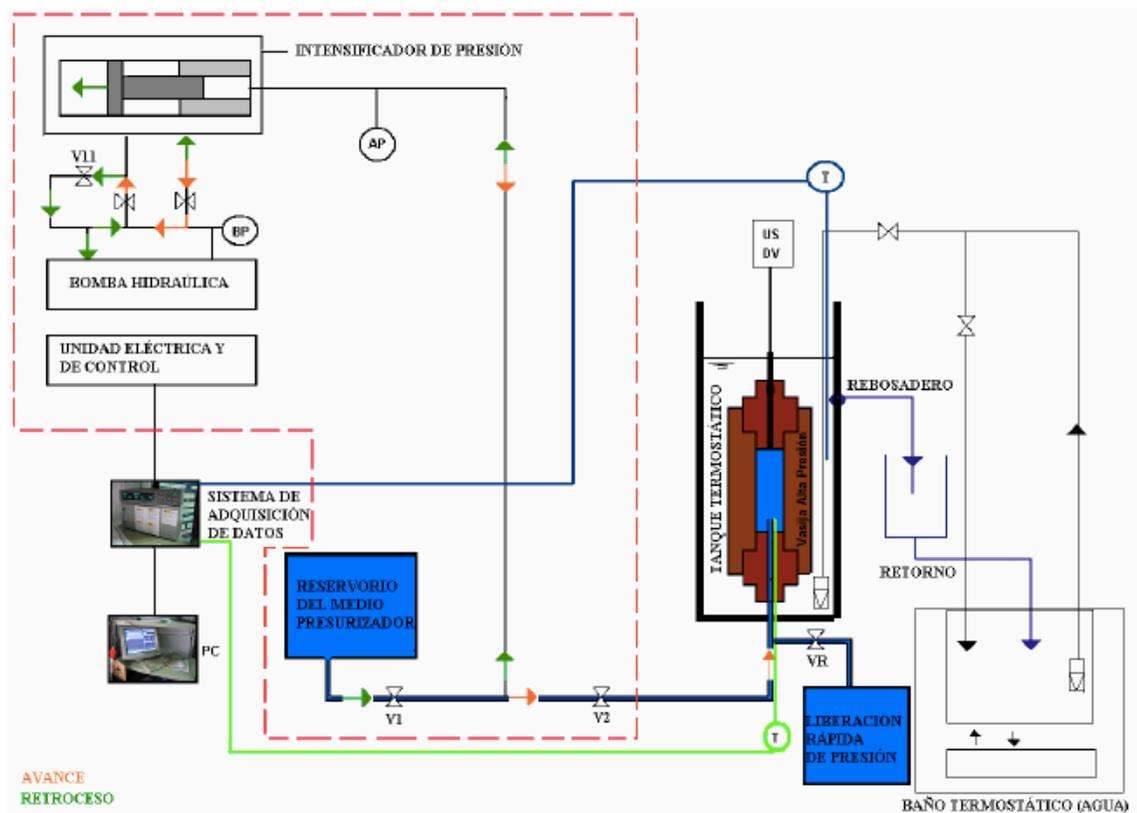


Figura 4.1: Esquema de instalación del equipo de alta presión a escala de laboratorio [7].

Las mediciones ultrasónicas en los líquidos se llevan a cabo por el método de pulsos con la técnica de transmisión [37], aquí los dos transductores usados, emisor y receptor, son seleccionados dependiendo de su frecuencia de resonancia y del líquido que se trate, regularmente son de 2 MHz o 5 MHz . Dichos transductores se colocan de forma paralela uno frente al otro en posición vertical separados por una distancia d fijados fuertemente a una célula ultrasónica de alta presión (figura 4.2) que se acopla al sistema de alta presión hidrostática (a la vasija) descrita anteriormente. Uno de los piezoeléctricos funciona como emisor el cual transmite un pulso ultrasónico a través de la muestra contenida en la vasija, el otro piezo eléctrico funciona como receptor de este pulso [7].

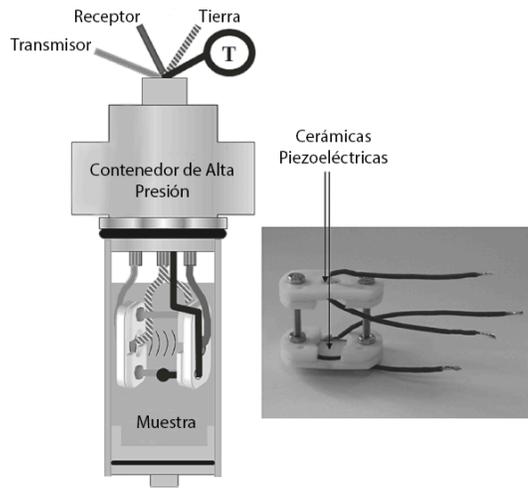


Figura 4.2: Célula ultrasónica de alta presión.

Para realizar las mediciones, primeramente se llena la vasija del líquido con el que se desea trabajar, después se coloca la celda ultrasónica, se asegura y posteriormente se sumerge en el baño térmico para controlar la temperatura. La adquisición de datos se lleva a cabo aumentando la presión lentamente en 5 MPa hasta llegar a 700 MPa . En cada paso un generador de pulsos emite una señal eléctrica que es convertida en señal mecánica por el piezoeléctrico y viceversa, dichas señales emitidas y recibidas son visualizadas en un osciloscopio. La presión y temperatura a la que se encuentre el sistema en determinado estado son promediados tomando mediciones cada 2 segundos durante 44 segundos después de la estabilidad del sistema. La velocidad se determina midiendo la distancia entre los transductores y el tiempo en que tarda la señal en llegar de uno a otro, es decir, del emisor al receptor. La figura 4.3 muestra un ejemplo de la señal recibida de los ecos en la muestra [3].

Es importante mencionar que este sistema de medición de la velocidad del sonido en líquidos a altas presiones se ha ido desarrollando desde hace ya varios años, teniendo mejoras en diseño y funcionamiento pero siguiendo el mismo principio. Muchos investigadores han experimentado con este tipo de dispositivos en diferentes sustancias: se experimentó en agua por Petit J.P. en 1983 [23], y Eduardo Baltasar en 2011 [3], el mercurio líquido fue objeto de estudio en 1966 por Lance Davis [9] y Airynhac S. en 2014 [25], también se ha investigado en algunos compuestos

químicos [8] y biocombustibles [12], [38], con diferentes fines. En el área de alimentos sin embargo son escasas las mediciones realizadas. Por fortuna, recientemente se reportan resultados de mediciones para el aceite de oliva [39], leche [40] y algunos análisis de los efectos de la presión para alimentos como albaricoque, calabacín y zanahoria [14].

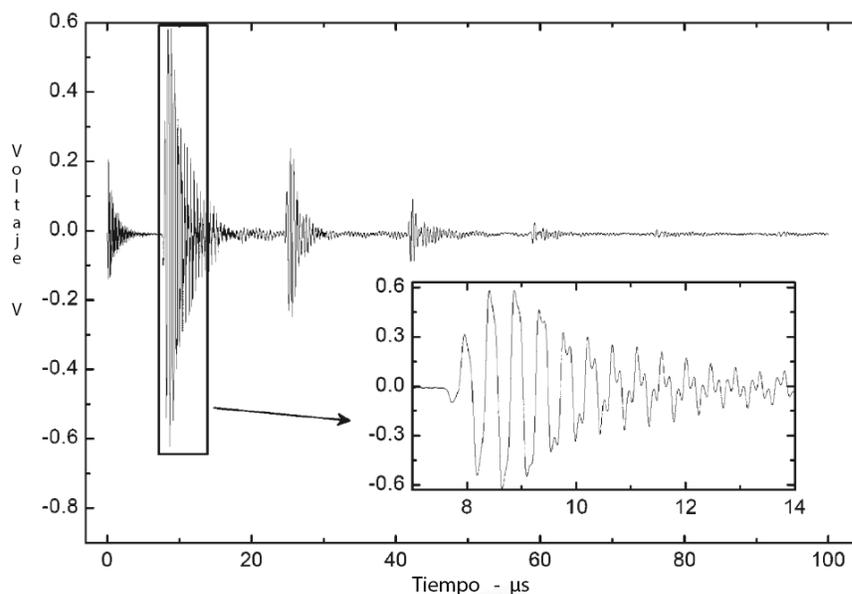


Figura 4.3: Señal adquirida por el osciloscopio. Identificación del eco principal

4.2 La industria de alimentos y la tecnología APH

La investigación en la aplicación de alta presión en la industria de alimentos comenzó desde 1899 cuando Hite demostró que la vida útil de las mermeladas y otros productos se podía incrementar mediante la utilización de este tipo de tratamientos [41]. Estos estudios tardaron un tiempo en ser nuevamente retomados hasta 1905 cuando Percy W. Bridgman emprendió la investigación de la materia sometida a alta presión. Bridgman diseñó un aparato capaz de producir presiones extremadamente elevadas (5000 MPa) que supuso un gran adelanto frente a los equipos disponibles en la época. Por esto y por los descubrimientos que surgieron con esta investigación recibió el Premio Nobel de Física en 1946. Bridgman en 1914 realizó estudios del efecto de la alta presión en los alimentos quien fue el primero en observar la desnaturalización proteica

que sufre la clara de huevo, de forma irreversible, a partir de 300 MPa. Sin embargo, distintos problemas tecnológicos, como la falta de disponibilidad de equipamiento adecuado, provocaron un retraso de más de 70 años en el empleo de alta presión para la preservación de alimentos [7].

Aunque inicialmente la aplicación de altas presiones hidrostáticas se realizó, fundamentalmente, con fines de conservación, diversas investigaciones han puesto en evidencia su enorme potencial de transformación en la elaboración de diversos productos. Como sistema de conservación, se han conseguido resultados equivalentes a una pasteurización térmica en diversos productos con tratamientos de 400 a 500 MPa, durante varios minutos. Sin embargo, el umbral de esterilización no está bien definido en muchos casos. Se han probado distintas estrategias para incrementar la eficacia, así se han ensayado procesos combinados de presurización mayores a 400 MPa con tratamientos térmicos suaves lo que es la esterilización a baja temperatura y/o agentes como bacteriocinas y lactoferrina [13].

En el mercado pueden encontrarse productos presurizados como mermeladas las cuales fueron las primeras en ser comercializadas en Japón a partir de 1990, también se pueden encontrar zumos, jaleas, concentrados de frutas, purés de frutas, y algunos postres en países como Japón, Estados Unidos y Alemania. Además se encuentran patés comunmente producidos en Francia, así como productos lácteos en Reino Unido y derivados cárnicos listos para su consumo los cuales se venden en España [41].

Con fines distintos a la conservación, la aplicación de altas presiones hidrostáticas permite obtener distintos tipos de geles de pescado, carne, huevo y leche. La posibilidad de utilizar altas presiones para mantener alimentos a temperaturas inferiores a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ en estado líquido para inducir una congelación y descongelación ultra-rápida constituye un nuevo y prometedor campo de estudio y aplicación en la Industria Alimentaria. En la actualidad, se utilizan fundamentalmente dos procedimientos de congelación a alta presión, una asistida por presión y la otra por cambio brusco de presión, el más extendido consiste esencialmente en una rápida descompresión de 1000 a 200 MPa a una temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ó $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [42]. De esta forma se promueve la formación de microcristales de hielo menos dañinos para la estructura del alimento.

4.3 Efectos del procesamiento de alimentos por APH

La forma en que se lleva a cabo el proceso de APH es colocando los alimentos en un cilindro metálico de gran espesor y resistencia que soporte las presiones altas, posteriormente se sumergen ya sea de manera directa o protegido por una envoltura flexible, en un líquido que transmite la presión generada por una bomba hidráulica. Los alimentos se mantienen bajo esta presión durante un cierto tiempo (generalmente algunos minutos), tiempo en el que se mueren muchos microorganismos causantes del deterioro de los alimentos [43].

En la industria la tecnología APH implica, además de un diseño de procesos y equipos que soporten una alta presión, un análisis previo de la muestra alimenticia propuesta para ser tratada con este tipo de proceso, ya que el conocimiento de las propiedades termodinámicas de la sustancia tratada es esencial para entender, diseñar y controlar la tecnología de procesos. Es importante resaltar que no todos los alimentos pueden ser tratados con esta tecnología debido a que algunos alimentos no soportan presiones altas, esto significa que durante el proceso pueden sufrir transiciones de fase [44], que pueden modificar significativamente la estructura molecular y de este modo afectar las características sensoriales del producto tratado como su sabor, color, y olor, lo cual no es deseable.

Es importante mencionar que durante la presurización del alimento, se generan muchos fenómenos tanto físicos como químicos y biológicos, físicamente se genera un calor de compresión que provoca un aumento de la temperatura tanto en el producto a tratar como en el fluido presurizador. Este aumento de temperatura depende de la presión y la temperatura del tratamiento, pero también de las propiedades termodinámicas de cada sustancia implicada, debido a esto se generan sistemas de tratamiento donde se tenga control de este fenómeno, como baños térmicos. Además, la vasija donde se introduce el alimento tiene que ser de un material resistente a altas presiones por lo que el diseño es muy importante, así como el sistema de recolección de datos [7]. Son muchos los parámetros implicados durante el proceso de APH, algo que es una tarea ardua para los científicos e ingenieros que construyen los equipos. Actualmente muchos de estos equipos ya son distribuidos de manera comercial, ya sea para uso en laboratorios o en la industria. Entonces la parte interesante y medular del tratamiento es obtener la mayor información

posible de la sustancia a tratar haciendo uso de la termodinámica clásica y la velocidad del sonido.

Los efectos químicos y biológicos de las altas presiones hidrostáticas pueden resumirse en la desnaturalización de biopolímeros y proteínas, incluida inactivación de enzimas, por cambios en la estructura intramolecular (las cuales suceden a una presión mayor a 300 MPa). Estos hechos, pueden afectar, en mayor o menor grado, la viabilidad de los microorganismos y otros agentes alterantes así como modificar los componentes de los alimentos y cambiar las características organolépticas de los mismos [45]. La sensibilidad de los microorganismos a la aplicación de alta presión hidrostática (barosensibilidad) depende de múltiples factores, siendo objeto de múltiples investigaciones. En cuanto a los efectos en los componentes y características de los alimentos, en las condiciones habituales de procesado, no se afectan enlaces covalentes y puede decirse que no se alteran los aromas ni el valor nutritivo de los alimentos. Sin embargo, se pueden producir cambios de color y de apariencia, y modificaciones en los atributos de textura, aunque los efectos varían de unos alimentos a otros [13].

4.4 Ecuaciones de estado para alimentos líquidos

Como ya se ha definido, el sistema bajo estudio se encuentra en estados de equilibrio termodinámico, esto es, los valores de las variables termodinámicas no cambian. Para describir un sistema dado, se escoge el número de variables que se necesitan para describirlo y cuántas de ellas serán independientes, cuyo número será igual al número de interacciones que se considere ocurrirán entre el sistema y los alrededores.

Generalmente, en la descripción de los sistemas termodinámicos más simples, se escogen sólo dos interacciones, una mecánica o elástica, y una térmica. En ese caso, sólo dos variables termodinámicas serán independientes, y todas las demás dependerán de estas dos. Para hacer un estudio del sistema, lo primero que se necesita es conocer la relación funcional entre todas las variables en términos de las cuales se va a describir el sistema [17].

El conocimiento de la ecuación de estado permite conocer todos los estados accesibles al sistema, en general o bajo alguna condición sobre alguna de las variables. Un buen ejemplo es la

ecuación de estado del llamado modelo del gas ideal. Esta ecuación surge directamente de manera teórica de la ecuación de Boltzmann para un gas diluido, inerte, donde no existen choques entre las moléculas. Lord Kelvin realizó experimentos y dedujo, a través de lo que él denominó el termómetro de gas ideal, dicha ecuación de una manera empírica [16]. Al manipular diferentes gases, de diferentes masas moleculares, encontró lo que conocemos como la ecuación de estado del gas ideal.

$$PV = \nu RT \quad (4.1)$$

donde P es la presión, V el volumen, ν el número de moles y T la temperatura. De esta ecuación (4.1) el número de moles es

$$\nu = \frac{N}{N_A} \quad (4.2)$$

donde N es el número de moléculas en la masa de gas que se tiene y N_A es el número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas).

Esto es, la ecuación de estado del gas ideal 4.1 depende de cuatro variables: la presión, el volumen que ocupa el gas, la temperatura y el número de moles o visto de otra manera, el número de moléculas que existen en el gas. Por esta última dependencia se genera un problema, pues como se sabe, el termómetro de gas ideal es un sistema abierto, ya que se está sacando gas de cada recipiente para ir diluyéndolo hasta poder extrapolar y tomar el límite cuando la presión tiende a cero. Cómo este problema resulta muy complicado pues se genera la termodinámica de equilibrio de sistemas abiertos, lo primero que se hace es fijar el número de moléculas constante, esto es se cierra el sistema y con esto se fija el número de moles para un problema dado, esto es,

$$PV = \nu_0 RT \quad (4.3)$$

y si se supone la restricción de que ν_0 es constante, se propone ahora que el sistema tiene sólo tres variables de las cuales dos son independientes y la ecuación 4.3 se vuelve lo que se conoce como la ecuación del gas ideal (para un número fijo de moles).

En el siglo XVII donde manejar muchas variables era difícil, el inglés Robert Boyle hace un experimento donde fija el valor de la temperatura, es decir, $T = T_0 = \text{constante}$, y de este modo se encuentra la ecuación de Boyle [16]

$$PV = cte \quad (4.4)$$

Hoy en día se puede identificar como la ecuación del gas ideal a temperatura constante

$$PV = \nu RT_0 \quad (4.5)$$

que resulta en lo que se conoce como la ecuación de una isoterma, que es la relación entre las variables presión y volumen cuando la temperatura permanece constante misma que proporciona cuáles son todos los posibles valores de la presión y volumen accesibles a una temperatura dada. En este caso, al fijar ahora una segunda variable, sigue siendo la ecuación de estado del gas ideal a una temperatura fija.

En el problema que se está resolviendo en este trabajo de tesis, las variables termodinámicas de equilibrio son la presión, la densidad, la temperatura y la velocidad del sonido en el líquido. Así se está hablando de un sistema que tiene dos variables independientes, esto es, dependiendo de la representación que se escoja: $c(\rho, T)$, $c(P, T)$ o $c(\rho, P)$. En cualquiera de las tres representaciones se puede fijar una de las variables independientes y seguirá siendo la ecuación de estado a la variable fija a un valor numérico dado. De hecho, cuando se habla de funciones de respuesta, se fija desde el principio el valor numérico de alguna de las variables para poder medirlas, por ejemplo la compresibilidad isotérmica

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (4.6)$$

y el coeficiente de expansión térmico

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (4.7)$$

Como menciona García Colín en [16], se han propuesto más de sesenta ecuaciones de estado para representar solamente las regiones líquido, vapor y líquido-vapor en los gases, algunas de estas ecuaciones se resumen en [46]. Existe una serie de ecuaciones de estado más precisas para gases reales y líquidos. Las ecuaciones de estado más conocidas y utilizadas son: la ecuación de

Peng-Robinson (PR) y la ecuación de Redlich-Kwong-Soave (RKS) [46]. Encontrar las ecuaciones de estado de los sistemas es un problema abierto ya que hasta ahora no se ha encontrado ninguna ecuación de estado que prediga correctamente el comportamiento de todas las sustancias en todas las condiciones.

Existen numerosas ecuaciones de estado para distintos líquidos. Para el mercurio líquido se obtiene una ecuación de estado por medio de la velocidad del sonido [25] de la forma:

$$P = \sum_{i,j} a_{i,j} (T - 273.15)^i c^j \quad (4.8)$$

donde $a_{i,j}$ son los coeficientes del polinomio, P la presión T la temperatura y c la velocidad del sonido.

Además, se han obtenido ecuaciones de estado para el agua líquida de la forma Redlich- Kwong para una presión y temperatura determinadas [47], y también por medio de datos experimentales de la velocidad del sonido en la misma, haciendo uso de las relaciones termodinámicas propias del sistema [48], [49]. Al igual que el mercurio líquido, la ecuación obtenida por P. Petitet [23] para el agua es de la forma:

$$c(T, P) = \sum_i \sum_j A_{i,j} T^i P^j \quad (4.9)$$

C. Aparicio y B. Guignon quienes trabajaron con líquidos alimenticios como la pasta de tomate [4], han propuesto una ecuación de la misma forma que 4.8, considerando la presión atmosférica P_0 y la velocidad del sonido a presión atmosférica c_0 como parámetros iniciales, de forma que la ecuación de estado polinomial toma la forma:

$$P - P_0 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n a_{i,j} (c - c_0)^i T^j \quad (4.10)$$

Como se observa las ecuaciones de estado descritas previamente dependen del parámetro c que es la velocidad del sonido, por lo que es de suma importancia conocerlo para así determinar las ecuaciones de estado de los líquidos.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Existen distintos tipos de tecnologías para tratar los alimentos, una de ellas es el tratamiento a alimentos líquidos llevada a cabo a altas presiones hidrostáticas, la cuál requiere del conocimiento previo de la evolución del sistema termodinámico (el alimento líquido). Sin embargo la falta de conocimiento sobre el comportamiento de un alimento líquido ante cambios termodinámicos trae consigo dificultades en la aplicación de la técnica como gastos innecesarios al emplear dicho alimento en algún proceso. Por tanto es necesario determinar una ecuación de estado del sistema termodinámico bajo estudio, que permita predecir previamente si la aplicación de alta presión hidrostática en un alimento será una técnica exitosa de conservación.

JUSTIFICACIÓN

Tanto en el campo de la investigación científica como en la industria alimentaria, son prioritarios los fundamentos de ingeniería para diseñar, evaluar y optimizar el procesado de alimentos a alta presión. Por lo que surge la necesidad de conocer las propiedades termodinámicas de los alimentos y su comportamiento a alta presión (volumen específico, capacidad calorífica, conductividad térmica, expansibilidad térmica, compresibilidad isotérmica, etc.) tales que permitan la modelación y simulación de los distintos procesos.

Debido a que la composición de los alimentos líquidos es diferente, éstos pueden presentar comportamientos distintos, de ahí que la determinación experimental de las propiedades termodinámicas de alimentos en función de la temperatura y de la presión sea un campo de gran interés.

Hoy en día la calidad de la nutrición es una preocupación importante para los consumidores debido a su conexión con la salud. En respuesta a este requerimiento, la industria alimenticia comienza a adaptar nuevas tecnologías para preservar la frescura de sus productos por largos periodos de tiempo y para ofertar productos innovadores. Los procesos a altas presiones hidrostáticas APH actualmente son una tecnología de rápida expansión en la industria mundial de alimentos. Conocer la ecuación de estado de un líquido, permitirá predecir su comportamiento termodinámico y se podrá determinar si es candidato o no para ser tratado con tecnología APH.

Determinar la ecuación de estado de un líquido es relativamente sencillo a partir de la medición de la velocidad del sonido en el líquido haciendo uso de alguna herramienta computacional, y de ahí inferir las demás propiedades termodinámicas mediante desarrollos matemáticos. Es por eso que se propone un procedimiento similar para encontrar la ecuación de estado de un alimento líquido.

HIPÓTESIS

Se plantea una relación entre la velocidad de propagación del sonido medida experimentalmente en los alimentos líquidos y las propiedades termodinámicas que describen a dichos sistemas. Ésta relación termodinámica permitirá encontrar una ecuación de estado que caracterice a cada líquido en particular.

OBJETIVOS

El propósito de este trabajo es determinar las ecuaciones de estado para los alimentos líquidos: jugo de naranja, leche deslactosada y pasta de tomate, por medio de la medición de la velocidad de propagación del sonido en los mismos, lo cual permitirá la obtención de relaciones y propiedades termodinámicas existentes entre las variables que caracterizan a cada líquido. Estas ecuaciones de estado se determinarán bajo un cierto rango de parámetros donde son válidas. Se proponen dichas expresiones matemáticas para fines predictivos o numéricos de aplicación mediante el ajuste de los datos obtenidos experimentalmente.

Para la consecución de este objetivo general se plantea:

- (1) Realizar una revisión extensa sobre las propiedades termodinámicas de un fluido, ya que conocer y comprender estas propiedades y las relaciones termodinámicas que las involucran proporciona la descripción general de los sistemas.
- (2) Estudiar y demostrar matemáticamente la manera en la que se lleva a cabo la propagación del sonido en los fluidos, y como es posible determinar la velocidad del sonido en los líquidos alimenticios, así como la dependencia que ésta tiene ante variaciones suscitadas en el líquido bajo estudio.
- (3) Desarrollar una metodología para la medición de la velocidad del sonido en alimentos líquidos bajo alta presión y temperatura de donde se obtendrán varias propiedades termodinámicas derivadas del experimento, en función de la presión, temperatura y composición, lo cual describirá el fenómeno permitiendo la obtención de información para tomar decisiones en cuanto a su uso y efectividad.
- (4) Determinar la ecuación de estado para tres alimentos líquidos: leche deslactosada, jugo de naranja y pasta de tomate.

METODOLOGÍA

... nos movemos dentro de dos infinitos concretos: el infinito de los recursos naturales y el infinito del progreso en dirección del futuro. ... los dos infinitos son ilusorios...

Leonardo Boff

Básicamente un sistema de medición de la velocidad del sonido cuenta con transductores que emiten y reciben la señal y una vasija contenedora del líquido bajo estudio sobre la cual se ejercen las distintas variaciones a las que se desee someter la muestra.

Ya se hizo mención de los distintos autores que hacen uso de algunas técnicas de medición de la velocidad del sonido, de donde se optó por trabajar con el método de pulsos, ya que es el más adecuado para estudiar los alimentos líquidos propuestos. En este capítulo se plasma la metodología que se siguió para la medición de la velocidad del sonido en leche deslactosada Alpura®, jugo de naranja Jumex®, y pasta de tomate Del Fuerte®. Así como los procedimientos de interpretación que se realizaron a la información obtenida de las mediciones.

5.1 Medición de la velocidad del sonido

Debido a que los líquidos alimenticios propuestos están compuestos en su mayoría de agua, los estudios realizados en la misma sirven de referencia para analizarlos, dichos estudios se han llevado a cabo en un intervalo de temperaturas desde los 253 K hasta los 348 K a distintas presiones [3], las técnicas implementadas en este trabajo y por C. Aparicio [4], se han acoplado

en base a la disposición de los equipos de laboratorio.

Cuando se desea variar la temperatura del sistema manteniendo la presión y volumen constantes, se requiere de un baño térmico adicional al equipo de medición para controlar esta variable. Pero cuando lo que se desea es realizar una variación de presión (aumentándola generalmente) con volumen constante y obtener información del comportamiento del sistema, el arreglo experimental es mucho más complicado ya que además del baño térmico, la vasija que contenga el líquido debe soportar presiones muy altas ya que los líquidos son débilmente compresibles y se necesita mucha más fuerza de compresión que si se tratara de un gas por ejemplo [50], lo cual complica el trabajo.

5.1.1 Velocidad del sonido a distintas temperaturas a presión constante

Para la realización de las mediciones se emplearon los métodos de pulsos: pulso-eco y la técnica de transmisión, semejantes a la empleadas por H. Baltasar [3] y C. Aparicio [4]. Esto debido a que se trata de líquidos alimenticios: leche deslactosada, jugo de naranja y pasta de tomate, siendo éstos los métodos más empleados, como se vió previamente.

Esta técnica de pulsos es usada en los laboratorios de investigación con lo cual es posible hacer algunas comparaciones con los datos medidos y los reportados en literatura. Claramente no se espera que los valores sean idénticos ya que se trata de líquidos distintos. Las mediciones se realizaron en el laboratorio a presión constante de 0.1 MPa (presión atmosférica) variando la temperatura, ya que lo que se pretende en esta primera sección es mostrar con datos experimentales la dependencia de la velocidad del sonido con la temperatura. De forma general el arreglo experimental con el cual se trabajó, cuenta con una vasija contenedora del líquido, transductores, un sistema de medición y un baño térmico.

Como lo muestra la figura 5.1, el contenedor del líquido en ambas técnicas (pulso-eco y transmisión) consiste en una mirilla tubular Refmex®. La mirilla tubular cuenta con tapas en los extremos donde se introducen los transductores de inmersión que son los que producirán las vibraciones ultrasónicas a través de los líquidos, por lo que se requiere estén conectados al equipo

de adquisición de datos el cuál es un pulsador/receptor ultrasónico multicanal y convertidor analógico/digital USB-UT350M Ultratek® , estos transductores a su vez se configuran para realizar distintas mediciones usando el software adjunto al equipo de adquisición de datos. Tanto en la técnica de pulso-eco como de transmisión los transductores de inmersión usados fueron los mismos así como el equipo de adquisición de la señal. Inicialmente los transductores usados fueron de 5 MHz y 2.2 MHz , de los cuales el elegido para este trabajo fue de 5 MHz ya que al comparar mediciones hechas por ambos la respuesta de la señal obtenida al trabajar con los tres líquidos resultó ser mejor.

El equipo Ultratek cuenta con cinco canales diferentes, cada canal funciona como emisor o receptor del pulso ultrasónico, para la técnica de pulso-eco un transductor funciona como emisor y receptor de la onda, y en el caso de la técnica de transmisión un transductor se coloca frente al otro en el contenedor configurando a uno de estos como emisor y otro como el receptor como se muestra en la figura 5.1. La mirilla tubular contenedora en ambos casos es de distinto tamaño. El software del equipo se puede configurar de manera que la señal resultante sea la deseada, para lo cual se pueden ajustar los siguientes parámetros:

- Pulso de excitación
 - Voltaje
 - Ancho
 - Repetición
- Recepción de pulso
 - Longitud
 - Retardo
 - Ganancia
- Rapidez de muestreo
- Forma de onda

Es importante resaltar que estos parámetros se escogen convenientemente dependiendo del líquido con el que se trabaje a base de prueba y error, ya que no responden de la misma manera ante el mismo voltaje de excitación del transductor por ejemplo, lo que resulta en una señal débil o fuerte la cuál es posible observar en la pantalla del sistema de cómputo en tiempo real

teniendo la posibilidad de mejorarla cambiando algún parámetro listado arriba. Es verdad que ya se cuentan con ciertas referencias de trabajos previos, pero cada sistema es único, por tanto se debe tener cuidado al seleccionar los dispositivos de trabajo ya que de esto depende la obtención de los resultados.

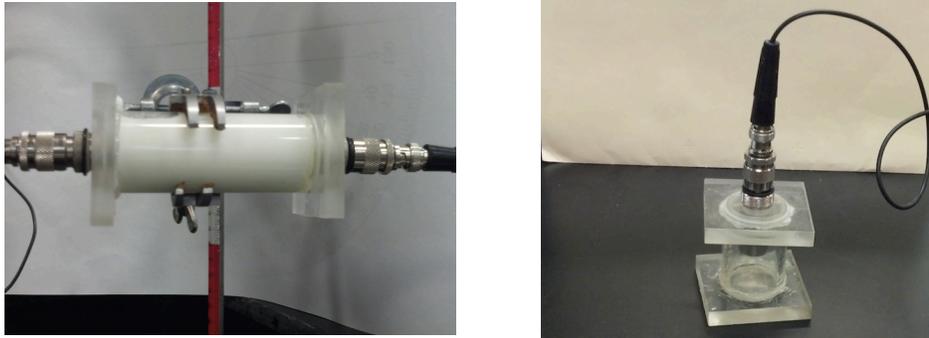


Figura 5.1: Colocación de los transductores en la mirilla tubular para las técnicas de transmisión (lado izquierdo) y pulso-eco (lado derecho).

Los parámetros con los que cuenta el software del equipo de adquisición de datos son muy específicos y detallados como se vió previamente, por tanto para este trabajo se escogieron los siguientes con base en la respuesta previa analizada en pantalla: un voltaje de excitación inicial para el transductor de 160 V , además un ancho de pulso de excitación de 330 ns , un número de muestreos de 3500, éste número de muestreos son el número de puntos recibidos por el transductor los cuales son mandados a su vez a un archivo de texto lo que permite manipular la información posteriormente. Además de esto no fue necesario un retardo de la señal (tiempo en el cual aparecerá la señal y así poder obtener los datos deseados) ya que la señal se obtuvo en un lapso de tiempo muy corto. En mediciones iniciales realizadas con el equipo se obtuvo una señal débil, por lo que se modificó la ganancia en decibeles en tiempo real, lo cual amplificó la señal mejorando considerablemente la visualización del pulso principal y permitió trabajar más fácilmente con los datos como lo muestra la figura 5.2. Se determinó asimismo una rapidez de muestreo de 50 MM/s (mega muestras por segundo). Con estos parámetros se obtuvieron todos los datos requeridos, sin embargo para poder extraer información de estos es necesario realizar un promedio de los muestreos a partir de la señal adquirida.

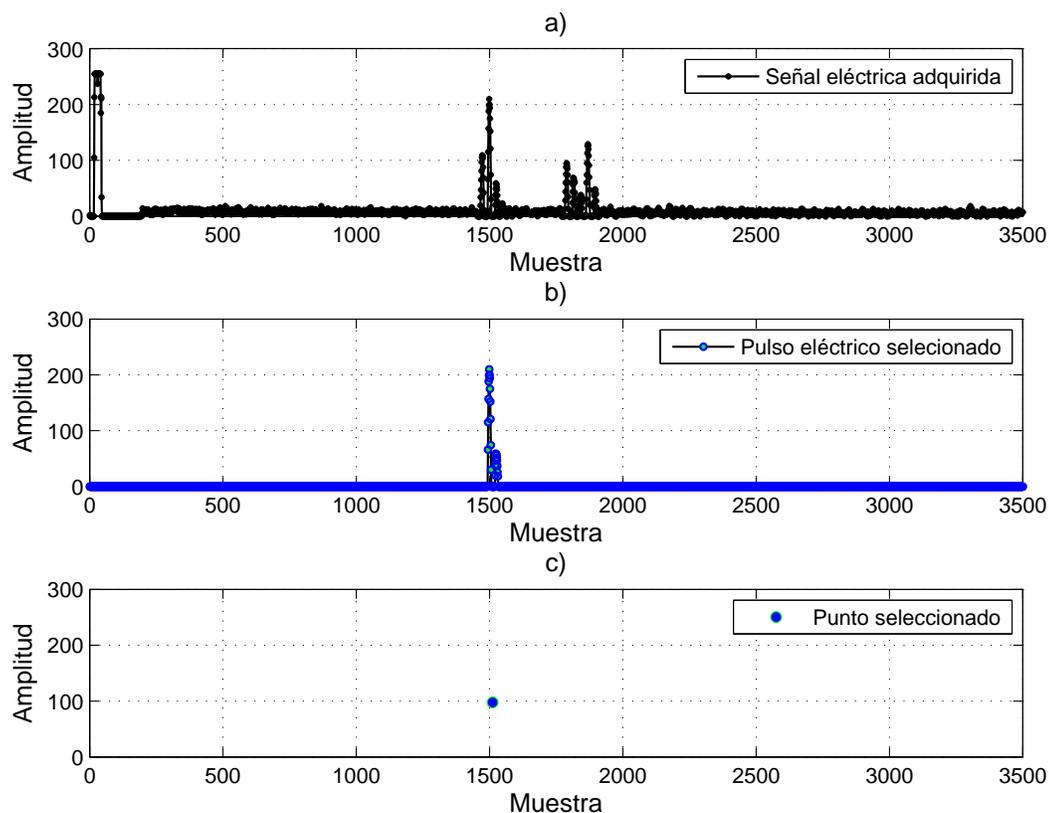


Figura 5.2: Señal adquirida mediante el arreglo experimental. a) La forma de onda recibida muestra el pulso principal obtenido (el primero), b) selección del pulso principal del cual se obtuvo un promedio aritmético para el cálculo de c) punto seleccionado.

Para visualizar la forma de onda de la señal adquirida, se pueden configurar tres maneras en el software y en general en un dispositivo analógico/digital [29]:

- La forma RF o radio-frecuencia, la cual muestra la forma de la onda tal y como se mide. Es decir, el análogo eléctrico de la oscilación.
- La forma de onda positiva después de la rectificación (invirtiendo los cambios negativos) y, a veces, suavizado para mostrar esencialmente la envolvente de amplitud.
- La forma analítica, la cual es construida a través de un algoritmo de procesamiento.

La forma de onda RF con la que se trabajó permitió con mayor precisión el manejo de datos

tomando un intervalo total de la señal para todas las mediciones de $70 \mu s$ como se observa en la figura 5.2, en ésta figura que muestra la amplitud de la señal y el punto donde ocurre la detección de la señal en unidades de tiempo, además se pueden apreciar dos pulsos principales en la primera imagen a) ya que se trata de la técnica de pulso-eco en donde el primer eco es el pulso principal recibido por el transductor, un pulso semejante se muestra en la figura 4.3 obtenido por Hidalgo Baltasar en agua [3].

Para obtener la velocidad del sonido se toma el pulso principal y se elimina toda la demás información, posteriormente se hace un promedio aritmético tomando los puntos principales de este pulso y se determina un punto único que contiene como abcisa el "tiempo de vuelo", es decir el tiempo que tardo en viajar el pulso desde el transductor emisor hacia el otro receptor en el caso de la técnica de transmisión, ó bien el tiempo que tardó en viajar el pulso desde que sale del transductor hasta rebotar de la pared del contenedor y recibirlo nuevamente en el caso de pulso-eco. Por tanto la velocidad del sonido se determina mediante el cociente de la distancia recorrida la cuál es medida directamente de la mirilla con un vernier entre este tiempo de vuelo. Debe quedar claro que el número de muestreos en todos los experimentos son de 3500, las cuales fueron tomadas en un intervalo de tiempo de $70 \mu s$, de este modo cada muestra se lleva a cabo cada $20 \eta s$, así se encuentra el punto que registra el eco principal y se determina el "tiempo de vuelo" para cada una de las mediciones.

Ya que el objetivo es obtener la variación de la velocidad del sonido en los líquidos al sufrir una variación de temperatura, el arreglo experimental se realizó haciendo uso de un baño térmico, el cual consistió de una parrilla y un cristizador de vidrio con agua, la suficiente para sumergir por completo el arreglo de la mirilla con los transductores y un termómetro de mercurio, como lo muestra la figura 5.3. Para hacer las mediciones de los tres líquidos, se utiliza este mismo procedimiento y arreglo experimental.



Figura 5.3: Arreglo experimental para mediciones de la velocidad del sonido en líquidos

Para realizar la calibración del equipo y del método de medición, es necesario tomar un valor como referencia, en este caso se utilizó el agua pura ya que se cuenta con datos reportados en literatura con lo que es posible hacer una comparación fiable de la efectividad de las mediciones realizadas, dicha medición se realizó a una temperatura de 298 K a presión atmosférica la cual resultó similar a los datos reportados [3] siendo la velocidad del sonido de $1492.8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (ver apéndice 1).

Los datos experimentales se obtuvieron en el Taller de Termodinámica del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias UNAM siguiendo la metodología previamente descrita. La primer medición que se llevó a cabo mediante el arreglo experimental descrito fue en leche deslactosada Alpura®, después en jugo de naranja Jumex® y en la pasta de tomate Del Fuerte® cuyas composiciones se muestran en el apéndice B. Se utilizaron productos comerciales ya que los productos con los que trabajan los investigadores a altas presiones como se muestra en la

siguiente sección, son de marcas comerciales igualmente, permitiendo así tomar estos valores como referencia. Los tres líquidos mencionados se sometieron a una variación de temperatura desde los 298 K hasta los 347 K aproximadamente, esperando un tiempo de dos a cinco minutos en cada cambio de temperatura antes de cada medición para alcanzar el equilibrio térmico en el sistema.

5.1.2 Obtención de la ecuación de estado

El ejemplo más simple de aproximación de ciertos datos a una ecuación, es por medio de regresión lineal, es decir, ajustar un conjunto de parejas de datos $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ a una línea recta de la forma

$$y = a_0 + a_1x + E \quad (5.1)$$

donde a_0 es la intersección con el eje, a_1 la pendiente de la recta y E es el error o residuo entre el modelo y los datos, es decir, la diferencia entre el valor real de y y el valor aproximado $a_0 + a_1x$. Así el error se expresa de la forma:

$$E = y - a_0 - a_1x \quad (5.2)$$

Una forma de reducir este error es minimizando la distancia máxima a la que se encuentra un punto de la línea recta, entonces se debe minimizar la suma de los cuadrados de los residuos, esto es:

$$S_r = \sum_{i=1}^n E_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1x_i)^2 \quad (5.3)$$

Este criterio ajusta una única línea a un conjunto de datos. Los coeficientes que componen a dicha recta, los cuales minimizan la ecuación 5.3 se determinan derivando la expresión 5.3 respecto a cada uno de los coeficientes de la siguiente forma:

$$\frac{\partial S_r}{\partial a_0} = -2 \sum (y_i - a_0 - a_1x_i) \quad (5.4)$$

$$\frac{\partial S_r}{\partial a_1} = -2 \sum [(y_i - a_0 - a_1x_i)x_i] \quad (5.5)$$

Si se igualan a cero las expresiones 5.4 y 5.5 se genera un mínimo para S_r , así se tiene

$$\sum y_i - \sum a_0 - \sum a_1x_i = 0 \quad (5.6)$$

$$\sum y_i x_i - \sum a_0 x_i - \sum a_1 x_i^2 = 0 \quad (5.7)$$

ordenando los términos de ambas ecuaciones, se obtiene un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas a_0 y a_1 :

$$na_0 + \sum a_1x_i = \sum y_i \quad (5.8)$$

$$\sum a_0x_i + \sum a_1x_i^2 = \sum y_ix_i \quad (5.9)$$

donde $\sum a_0 = na_0$. Así se obtiene

$$a_1 = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (5.10)$$

y si se sustituye esta expresión en 5.8 se puede obtener el valor de a_0 .

En base a esta aproximación se puede determinar también una *eficiencia* del ajuste, esto se determina realizando una suma de los cuadrados alrededor de la media para la variable dependiente (en este caso y), a este valor se le llama la suma total de los cuadrados S_t . Esta es la cuantificación de la dispersión en la variable dependiente que existe antes de la regresión. Después de llevar a cabo la regresión lineal, se puede calcular S_r , que es la suma de los cuadrados de los residuos alrededor de la línea de regresión. La diferencia entre las dos cantidades $S_t - S_r$ cuantifica la mejora en la reducción del error debido al modelo de la línea recta. Esta diferencia se puede normalizar al error total y obtener:

$$r^2 = \frac{S_t - S_r}{S_t} \quad (5.11)$$

donde r es el coeficiente de correlación y r^2 el coeficiente de determinación. Para un ajuste perfecto $S_r = 0$ y $r^2 = 1$, indicando que la línea recta explica el 100% de la variabilidad. Si $r^2 = 0$, entonces el ajuste no presenta mejoras.

Ya se mostró de que manera se realiza un ajuste lineal, pero en muchas ocasiones como en el caso de este trabajo de tesis que se espera los datos se ajusten a polinomios de mas de un grado, es necesario hacer un ajuste mediante regresión polinomial. Dicho ajuste se puede determinar con un procedimiento semejante a un ajuste lineal ya que éste se puede extender a un polinomio de m -ésimo grado. Así, el polinomio deseado será de la forma:

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_mx^m \quad (5.12)$$

así la suma de los cuadrados de los residuos será

$$S_r = \sum_{i=m}^n (y_i - a_0 + a_1x_i + a_2x_i^2 + \cdots + a_mx_i^m)^2 \quad (5.13)$$

suponiendo el mismo procedimiento presentado anteriormente, se toma la derivada de la ecuación 5.13 con respecto a cada uno de los coeficientes del polinomio,

$$\frac{\partial S_r}{\partial a_0} = -2 \sum (y_i - a_0 + a_1x_i + a_2x_i^2 + \cdots + a_mx_i^m) \quad (5.14)$$

$$\frac{\partial S_r}{\partial a_1} = -2 \sum x_i(y_i - a_0 + a_1x_i + a_2x_i^2 + \cdots + a_mx_i^m) \quad (5.15)$$

$$\frac{\partial S_r}{\partial a_2} = -2 \sum x_i^2(y_i - a_0 + a_1x_i + a_2x_i^2 + \cdots + a_mx_i^m) \quad (5.16)$$

⋮

$$\frac{\partial S_r}{\partial a_m} = -2 \sum x_i^m(y_i - a_0 + a_1x_i + a_2x_i^2 + \cdots + a_mx_i^m) \quad (5.17)$$

entonces, estas ecuaciones se pueden igualar a cero y reordenar de forma que se obtenga un sistema de m+1 ecuaciones con m+1 variables de la forma

$$\sum a_0 + a_1 \sum x_i + a_2 \sum x_i^2 + \cdots + a_m \sum x_i^m = \sum y_i \quad (5.18)$$

$$a_0 \sum x_i + a_1 \sum x_i^2 + a_2 \sum x_i^3 + \cdots + a_m \sum x_i^{m+1} = \sum x_i y_i \quad (5.19)$$

$$a_0 \sum x_i^2 + a_1 \sum x_i^3 + a_2 \sum x_i^4 + \cdots + a_m \sum x_i^{m+2} = \sum x_i^2 y_i \quad (5.20)$$

⋮

$$a_0 \sum x_i^m + a_1 \sum x_i^{m+1} + a_2 \sum x_i^{m+2} + \cdots + a_m \sum x_i^{m+m} = \sum x_i^m y_i \quad (5.21)$$

de este modo es posible calcular el coeficiente de correlación en la regresión polinomial al igual que en la regresión lineal de la forma 5.11 [51].

Es muy importante determinar de forma correcta el grado del polinomio con el cuál se trabajará, ya que la ecuación resultante será la ecuación de estado de los sistemas de estudio de este trabajo de tesis. Para más detalle sobre las técnicas veáse [51] parte 5 Cap. 17.

Una vez que se cuenta con los datos de las mediciones de la velocidad del sonido, es necesario realizar un tratamiento a tales valores para obtener la ecuación de estado de cada líquido involucrado. La ecuación de estado será de la forma 4.9, pero debido a que no es posible realizar las mediciones conjuntas de la variación de la presión y la temperatura, se realizó una particularidad de dicha ecuación. De este modo primeramente fue necesario la realización de un diagrama con la ayuda de MatLab que mostrara el comportamiento de la sustancia utilizada bajo las condiciones experimentales específicas para cada alimento. Posteriormente se utilizó la herramienta de dicho software: Basic Fitting, la cuál permite hacer un ajuste polinomial de grado k de la forma:

$$y = \sum_{k=0}^n a_k x^k \quad (5.22)$$

ésta expresión es semejante a 5.12 descrita previamente la cuál se analiza su efectividad mediante el coeficiente de determinación cuyo propósito es determinar la calidad del modelo para replicar los resultados, y la proporción de variación de los resultados que puede explicarse por el modelo [52]. Así dicho coeficiente se encuentra entre valores de $0 < r^2 < 1$, un valor de 1 se considera un excelente resultado y un valor muy cercano a 1, mayor a 0.99 se considerará un buen resultado de la ecuación de ajuste elegida para los datos obtenidos en este trabajo de tesis.

A partir de esta ecuación, fue posible obtener algunos otros parámetros termodinámicos mismos que ayudaron a describir el comportamiento del sistema. Ya que la velocidad del sonido es de la forma

$$c^2 = \frac{1}{\kappa_S \rho} \quad (5.23)$$

donde la densidad $\rho = m/V$ y además

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (5.24)$$

se llegó a que

$$\kappa_S = -\frac{\rho}{m} \left(\frac{\left(\frac{\partial m}{\partial \rho} \right)}{\partial P} \right)_S = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_S \quad (5.25)$$

Así,

$$c^2 = \frac{dP}{d\rho}$$

con lo que

$$d\rho = \frac{dP}{c^2} \quad (5.26)$$

Si la velocidad del sonido está dada por un polinomio en términos de la presión, se puede calcular la densidad del alimento en términos de la presión integrando la expresión 5.26, de la forma

$$\int d\rho = \int \frac{dP}{c(P, T_0)^2} \quad (5.27)$$

Como la compresibilidad adiabática está en términos de la variación de la densidad, haciendo las operaciones correspondientes se llegó a que

$$\kappa_S(P) = \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_S \quad (5.28)$$

donde ρ_0 depende de la naturaleza del líquido y es la densidad volumétrica de masa inicial.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

No veo porque aún la inteligencia no puede ser prescindida y la cosa ser automática.

James Clerk Maxwell.

En este capítulo primeramente se presentan los datos experimentales de la velocidad del sonido, a diferentes temperaturas manteniendo la presión constante en los líquidos alimenticios propuestos: leche deslactosada Alpura[®], pasta de tomate Del Fuerte[®] y jugo de naranja Jumex Unico Fresco[®], para mostrar la dependencia de la velocidad del sonido con la temperatura así como encontrar la ecuación de estado del sistema. Los resultados se presentan en dos partes: la primera parte muestra los valores obtenidos mediante la técnica de pulso-eco y la segunda parte los resultados obtenidos mediante la técnica de transmisión.

Debido a la falta de equipo para realizar mediciones de la velocidad del sonido a altas presiones las cuales sólo se realizan en laboratorios especializados, se optó por trabajar con datos proporcionados por el equipo MALTA-Consolider Team de la Universidad Complutense de Madrid. Con base en dichas mediciones experimentales en los líquidos alimenticios a altas presiones, en este capítulo también se muestra la dependencia de la velocidad del sonido con la presión y se propone una ecuación de estado para leche deslactosada Lauki[®], jugos de naranja Nufri[®] uno de 12 °Brix y el otro de 40 °Brix y pasta de tomate Agraz[®], limitada por los parámetros bajo los cuales dichas mediciones se llevaron a cabo.

6.1 Medición experimental de la velocidad del sonido a diferentes temperaturas a presión constante y obtención de la ecuación de estado de los sistemas utilizados

6.1.1 Técnica de pulso-eco

Los tiempos en que viajan los pulsos a través de los líquidos y son recibidos por los transductores, así como las temperaturas en las que fueron medidos y la velocidad del sonido en cada muestra se registraron en las tablas: 6.1 para leche deslactosada, 6.2 para jugo de naranja y 6.3 para la pasta de tomate.

Presión[MPa]	Temperatura [K]	Tiempo[μ s]	Velocidad del sonido [m/s]
0.1	292.0	30.1600	1514.60
	298.5	30.2400	1518.60
	304.0	29.8824	1532.70
	313.0	29.5086	1552.10
	320.0	29.4400	1555.70
	328.0	29.4151	1557.00
	335.5	29.3100	1562.60
	341.0	29.2900	1563.70
	343.0	29.2700	1564.70

Tabla 6.1: Datos obtenidos de la leche deslactosada Alpura® mediante la técnica pulso-eco.

Presión[MPa]	Temperatura [K]	Tiempo[μ s]	Velocidad del sonido [m/s]
0.1	296.0	29.3855	1542.80
	305.5	29.2941	1563.50
	313.0	28.8219	1583.60
	324.0	28.6137	1597.30
	333.0	28.6336	1599.50
	341.0	28.5867	1602.10
	347.0	28.5504	1604.20

Tabla 6.2: Datos obtenidos del jugo de naranja Jumex® mediante la técnica pulso-eco.

Presión[MPa]	Temperatura [K]	Tiempo[μ s]	Velocidad del sonido [m/s]
0.1	293.5	29.6241	1546.00
	307.0	29.0400	1582.60
	310.0	28.7520	1592.90
	313.0	28.7178	1595.40
	322.0	28.6800	1601.50
	328.0	28.6023	1604.20
	337.0	28.5917	1608.10
	339.0	28.5500	1609.80

Tabla 6.3: Datos pasta de tomate Del Fuerte® mediante la técnica pulso-eco.

En las tres tablas anteriores se puede observar que las mediciones de la velocidad del sonido no se llevaron a cabo a las mismas temperaturas ya que el objetivo no es comparar las mediciones entre ellos, si no el comportamiento general del líquido. De éstas tablas, se puede observar un incremento en la velocidad del sonido a medida que incrementa la temperatura del líquido esto también se puede apreciar de manera visual en el diagrama de la figura 6.1, misma que fué realizada con los valores obtenidos.

En los tres líquidos se puede apreciar que los cambios en las velocidades son mayores a menor temperatura comparados con los pequeños cambios a temperaturas más altas, si se toman las diferencias entre dos puntos consecutivos a bajas temperaturas (ΔT_{baja}) y dos puntos consecutivos a altas temperaturas (ΔT_{alta}) se tiene que:

- Para la leche deslactosada: $\Delta T_{baja} = 4 \text{ m/s}$; $\Delta T_{alta} = 1 \text{ m/s}$
- Para el jugo de naranja: $\Delta T_{baja} = 20.7 \text{ m/s}$; $\Delta T_{alta} = 2.1 \text{ m/s}$
- Para la pasta de tomate: $\Delta T_{baja} = 36.6 \text{ m/s}$; $\Delta T_{alta} = 1.7 \text{ m/s}$

con lo cual se puede ver este comportamiento.

En general, como ya se mencionó en el marco teórico, este incremento de la velocidad se esperaba, ya que a medida que incrementa la temperatura de un líquido, las interacciones

moleculares son mayores ya que su energía cinética incrementa, de este modo la propagación de las vibraciones ultrasónicas son más rápidas.

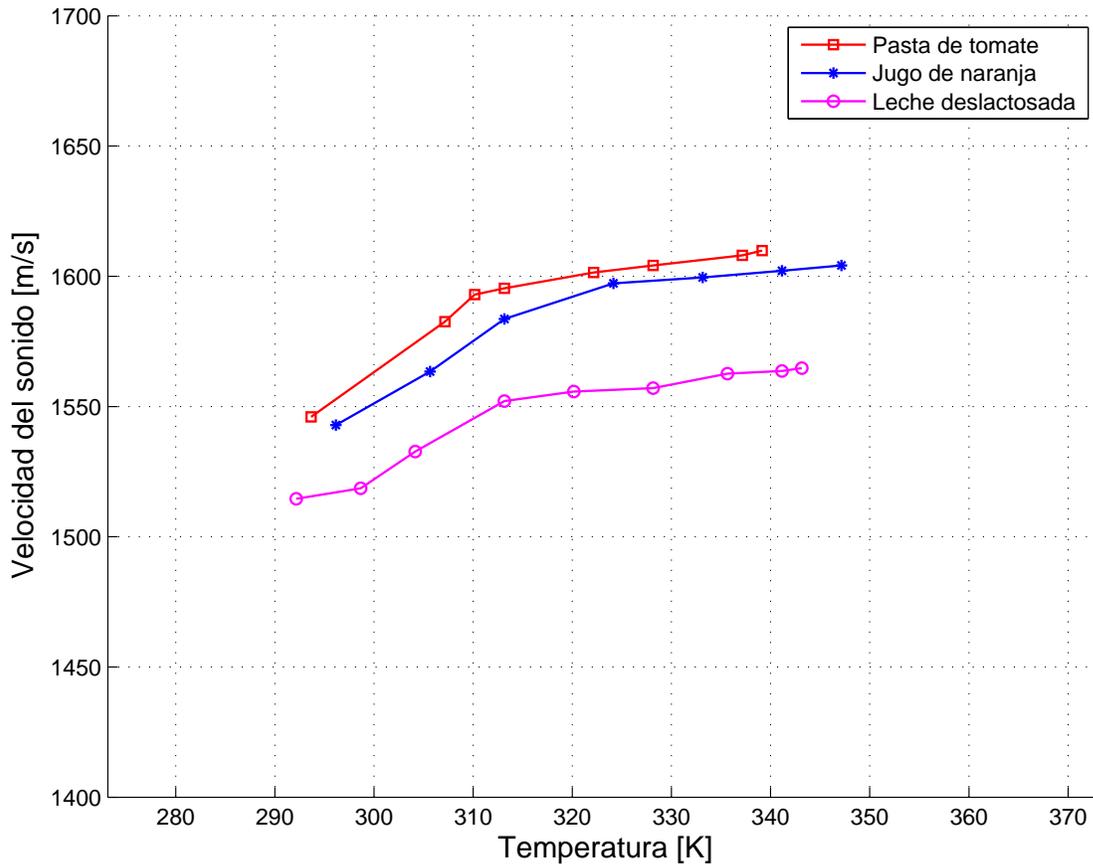


Figura 6.1: Velocidad del sonido en función de la temperatura mediante la técnica de pulso-eco.

Los valores de la velocidad del sonido a diferentes temperaturas permiten obtener información del sistema termodinámico, relacionando diferentes parámetros. Siguiendo un ajuste de los datos para la técnica de pulso-eco, se aproximaron ecuaciones de estado polinómicas de quinto orden para cada líquido de la forma $c = c(P_0, T)$, el grado del polinomio se determinó en base al coeficiente de determinación r^2 y al comportamiento del sistema termodinámico bajo estudio. Para la leche deslactosada Alpura® dicha ecuación es de la forma,

$$c(P_0, T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 + a_5T^5 \quad (6.1)$$

con los coeficientes

$$\begin{aligned} a_0 &= 1.3391 \times 10^7 m.s^{-1} \\ a_1 &= -2.0967 \times 10^5 m.s^{-1}.K^{-1} \\ a_2 &= 1312.10 m.s^{-1}.K^{-2} \\ a_3 &= -4.1013 m.s^{-1}.K^{-3} \\ a_4 &= 0.0064041 m.s^{-1}.K^{-4} \\ a_5 &= -3.9964 \times 10^{-6} m.s^{-1}.K^{-5} \end{aligned}$$

cuyo coeficiente de determinación tiene un valor de $r^2 = 0.9974$. Esta ecuación es válida para temperaturas mayores que 292 K pero menores que 343 K.

Para el jugo de naranja Jumex Unico Fresco® se tiene que

$$c(P_0, T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 + a_5T^5 \quad (6.2)$$

con los coeficientes

$$\begin{aligned} a_0 &= 8.1937 \times 10^6 m.s^{-1} \\ a_1 &= -1.2623 \times 10^5 m.s^{-1}.K^{-1} \\ a_2 &= 777.08 m.s^{-1}.K^{-2} \\ a_3 &= -2.3891 m.s^{-1}.K^{-3} \\ a_4 &= 0.0036683 m.s^{-1}.K^{-4} \\ a_5 &= -2.2506 \times 10^{-6} m.s^{-1}.K^{-5} \end{aligned}$$

con un valor de $r^2 = 1$. Donde la temperatura en dicha ecuación debe tomar valores entre $296K < T < 347K$.

La ecuación para la pasta de tomate del Fuerte® es,

$$c(P_0, T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 + a_5T^5 \quad (6.3)$$

con los coeficientes

$$\begin{aligned} a_0 &= 1.5395 \times 10^7 m.s^{-1} \\ a_1 &= -2.4153 \times 10^5 m.s^{-1}.K^{-1} \\ a_2 &= 1514.4 m.s^{-1}.K^{-2} \\ a_3 &= -4.7432 m.s^{-1}.K^{-3} \\ a_4 &= 0.0074213 m.s^{-1}.K^{-4} \\ a_5 &= -4.5405 \times 10^{-6} m.s^{-1}.K^{-5} \end{aligned}$$

con un valor de $r^2 = 0.9918$. Así como en las ecuaciones anteriores, esta ecuación de estado es válida para determinados valores de la temperatura, en este caso los valores permitidos son para $293K < T < 339K$. En las tres ecuaciones anteriores 6.1, 6.2 y 6.3 se considera la presión constante $P_0 = 0.1 MPa$, la presión atmosférica.

De acuerdo con las ecuaciones de estado y la figura 6.1 no se observa un cambio de estado en las muestras cuando aumenta la temperatura en los mismos.

6.1.2 Técnica de transmisión

Al igual que en la técnica de pulso-eco, se obtuvieron datos experimentales siguiendo la metodología descrita previamente, los cuales muestran la temperatura, tiempo de propagación del sonido y la velocidad del sonido, una vez conocida la distancia entre los transductores, los cuales se registran para los mismos líquidos: la leche deslactosada Alpura® en la tabla 6.4, para el jugo de naranja Jumex Unico Fresco® en la tabla 6.5 y para la pasta de tomate Del Fuerte® en la tabla 6.6. Estos datos se presentan en el diagrama de la figura 6.2 donde se puede observar claramente la dependencia de la velocidad del sonido con el incremento de la temperatura.

Presión[MPa]	Temperatura [K]	Tiempo[μ s]	Velocidad del sonido [m/s]
0.1	296.0	40.7731	1499.80
	297.0	40.7689	1499.90
	299.0	40.7600	1500.20
	301.0	40.7289	1501.40
	303.0	40.6889	1502.90
	307.0	40.6318	1505.00
	310.0	40.5689	1507.30
	313.0	40.4889	1510.30
	316.0	40.4263	1512.60
	319.0	40.3923	1513.90
	325.0	40.3279	1516.30
	333.0	40.2785	1518.20

Tabla 6.4: Datos leche deslactosada con la técnica transmisión.

Presión[MPa]	Temperatura [K]	Tiempo[μ s]	Velocidad del sonido [m/s]
0.1	299.0	40.4446	1511.90
	300.0	40.4435	1512.00
	303.0	40.4275	1512.60
	306.0	40.4200	1513.00
	308.0	40.4035	1513.50
	310.0	40.4000	1514.10
	313.0	40.3800	1514.70
	315.0	40.3200	1516.60
	318.0	40.3035	1517.20
	320.0	40.2635	1518.70
	323.0	40.2437	1519.50

Tabla 6.5: Datos jugo de naranja con la técnica transmisión.

Presión[MPa]	Temperatura [K]	Tiempo[μs]	Velocidad del sonido [m/s]
0.1	302.0	39.4470	1550.20
	304.0	39.3870	1552.50
	307.0	39.3470	1554.10
	310.0	39.3245	1555.00
	313.0	39.2965	1556.10
	316.0	39.2883	1556.40
	319.0	39.2864	1556.50
	321.0	39.2823	1556.70
	323.0	39.2812	1557.10
	328.0	39.2481	1558.00
	331.0	39.2423	1558.30
	333.0	39.2324	1558.70
	337.0	39.1724	1561.00
	341.0	39.1324	1562.60

Tabla 6.6: Datos pasta de tomate la técnica transmisión.

Para analizar el comportamiento de la velocidad del sonido con la temperatura en los tres líquidos se realizó un ajuste de los datos para la técnica de transmisión, aproximando una ecuación de estado polinomial para cada alimento líquido.

Para la leche deslactosada,

$$c(P_0, T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad (6.4)$$

cuyos coeficientes son:

$$a_0 = 2.7664 \times 10^5 m.s^{-1}$$

$$a_1 = -3449.30 m.s^{-1}.K^{-1}$$

$$a_2 = 16.191 m.s^{-1}.K^{-2}$$

$$a_3 = -0.033731 m.s^{-1}.K^{-3}$$

$$a_4 = 2.6318 \times 10^{-5} m.s^{-1}.K^{-4}$$

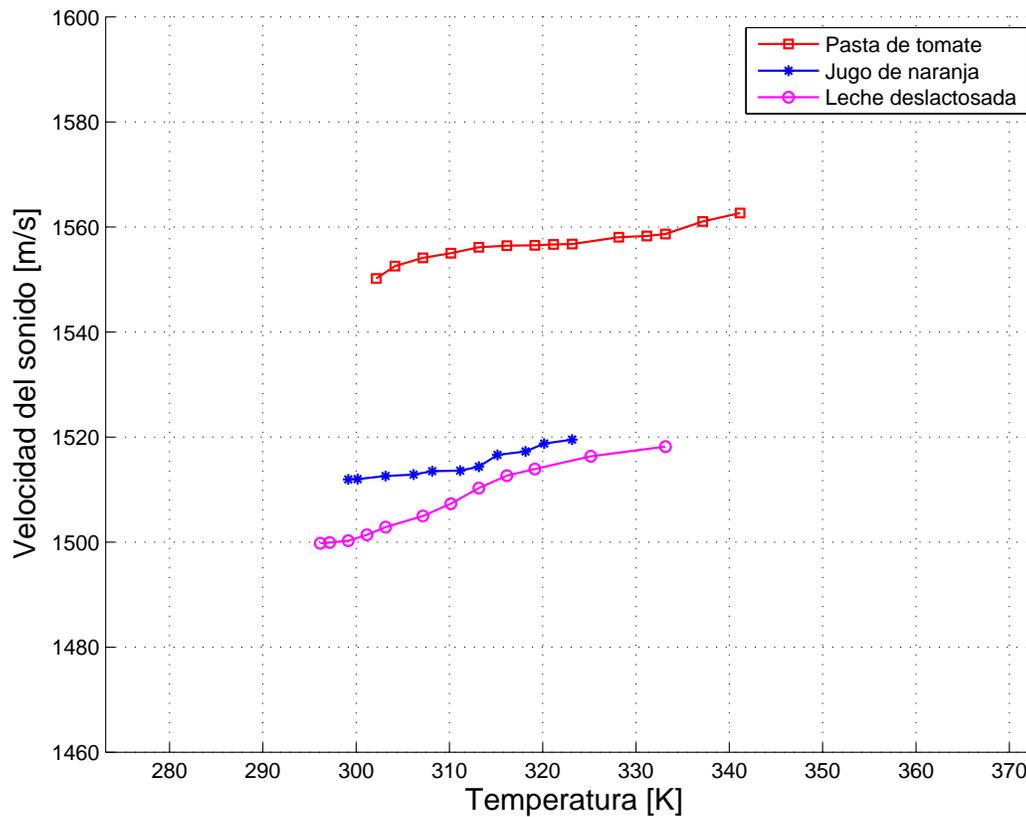


Figura 6.2: Velocidad del sonido en función de la temperatura, mediante la técnica de transmisión.

Para el jugo de naranja,

$$c(P_0, T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad (6.5)$$

cuyos coeficientes son:

$$a_0 = -1.2094 \times 10^6 m.s^{-1}$$

$$a_1 = 15616 m.s^{-1}.K^{-1}$$

$$a_2 = -75.492 m.s^{-1}.K^{-2}$$

$$a_3 = 0.16213 m.s^{-1}.K^{-3}$$

$$a_4 = -0.00013053 m.s^{-1}.K^{-4}$$

Y para la pasta de tomate es:

$$c(P_0, T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad (6.6)$$

cuyos coeficientes son:

$$a_0 = -1.9433 \times 10^5 m.s^{-1}$$

$$a_1 = 2375.1 m.s^{-1}.K^{-1}$$

$$a_2 = -10.787 m.s^{-1}.K^{-2}$$

$$a_3 = 0.021747 m.s^{-1}.K^{-3}$$

$$a_4 = -1.6419 \times 10^{-5} m.s^{-1}.K^{-4}$$

En los tres casos $P_0 = 0.1 MPa$, que es la presión atmosférica. El grado de estas ecuaciones se determinó de tal forma que el coeficiente de determinación r^2 fuese muy cercano a 1, resultando valores de 0.9983 para leche deslactosada, 0.9910 para jugo de naranja y 0.9943 para la pasta de tomate. Ya que se realiza un ajuste de los datos proporcionados mediante la experimentación las ecuaciones de estado están sujetas a determinados valores de temperatura, $296K < T < 33K$ para la ecuación 6.4, $299K < T < 323K$ para la expresión 6.5 y $302K < T < 341K$ para la ecuación 6.6.

A diferencia de las ecuaciones determinadas para la técnica de pulso-eco son de un grado menor ya que la dispersión de los resultados es menor ajustandose a un polinomio de menor grado. De acuerdo con las ecuaciones de estado 6.4, 6.5, 6.6 y el diagrama 6.2 y corroborando lo encontrado mediante la técnica de pulso-eco mostrada anteriormente, no se observó un cambio de estado en las muestras cuando aumentó la temperatura en los mismos.

Como se puede observar en el diagrama 6.2, al igual que en la obtenida por la técnica de pulso-eco (diagrama 6.1) la curva tiene una tendencia de crecimiento a la derecha es decir, la velocidad del sonido aumenta conforme aumenta la temperatura del líquido, pero comparando ambas técnicas el crecimiento es menor con la técnica de transmisión, según los valores de la temperatura evaluados en las ecuaciones de estado para cada técnica y líquido encontrados mostrados en la tabla 6.7.

Líquido	Técnica	c [m/s] con $T = 302K$	c [m/s] con $T = 323K$
Leche deslactosada	Pulso-eco	1530	1560
	Transmisión	1500	1520
Jugo de naranja	Pulso-eco	1550	1600
	Transmisión	1510	1530
Pasta de tomate	Pulso-eco	1570	1600
	Transmisión	1550	1560

Tabla 6.7: Velocidad del sonido para diferentes líquidos obtenidos a temperaturas de 302 y 323K, por medio de las ecuaciones de estado correspondientes.

Idealmente, los valores obtenidos por las dos técnicas deberían ser muy semejantes pero como ya se mostró, esto no sucede, lo cual plantea la interrogante sobre cuál medición es correcta ya que se trataron alimentos de igual composición. Debido a que las mediciones de la velocidad del sonido no se han realizado previamente por algún investigador, los valores con los cuales es posible hacer una comparación son los del agua, ya que en literatura se encuentran datos reportados por H. Baltasar [3]. La comparación con el agua se debe a que los alimentos que se estudian tienen un porcentaje alto de agua en su composición.

Para tener una comparación de forma visual se construyó el diagrama 6.3 con los datos obtenidos aquí y los reportados para el agua [3]. Como se observa, el crecimiento también es gradual, igual que los resultados obtenidos en este trabajo de tesis.

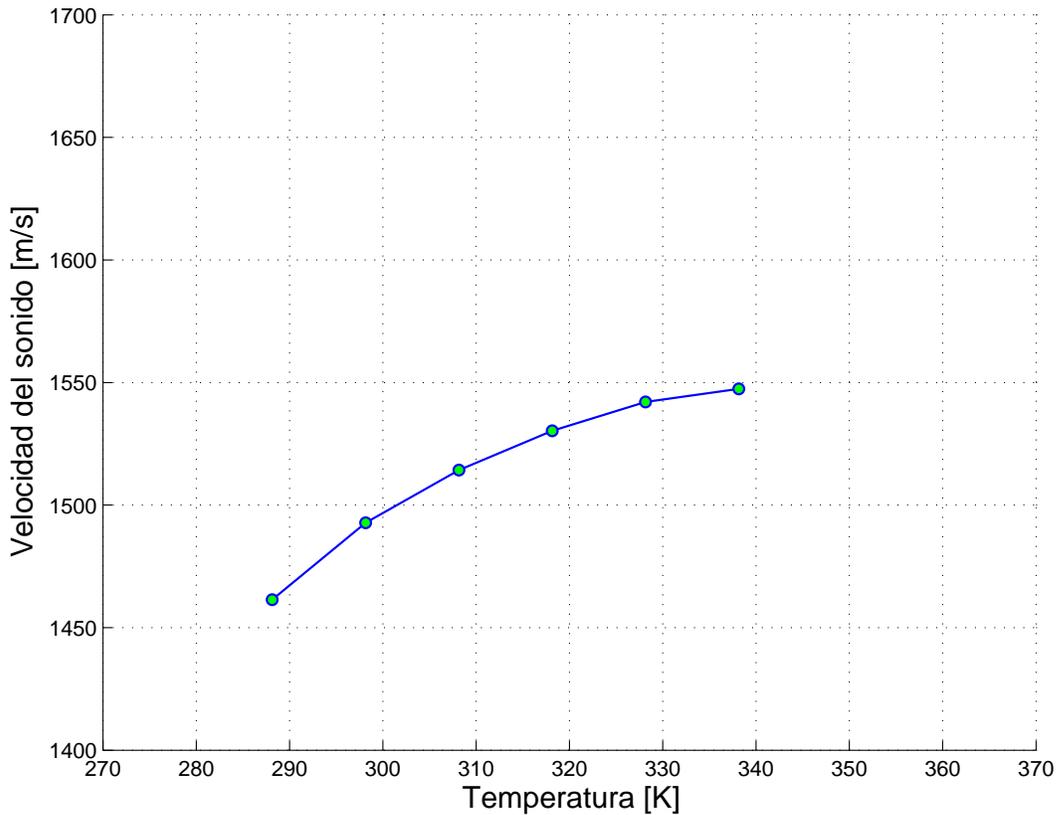


Figura 6.3: Comportamiento de la velocidad del sonido ante cambios de temperatura en el agua [3].

De las dos técnicas implementadas, la de pulso-eco resulta ser similar al comportamiento del agua lo cual se observa comparando los resultados mostrados en los diagramas 6.1 y 6.3 en el diagrama 6.4. Debido a que no existe información del jugo de naranja, de la leche deslactosada y ni de la pasta de tomate en literatura para comparar los resultados obtenidos, se recurrió a la información proporcionada por el equipo de investigación MALTA de la Universidad Complutense de Madrid, mismo que amablemente compartió las mediciones experimentales de su trabajo de investigación el cual contiene velocidades del sonido en jugo de naranja Nufri® , leche deslactosada Lauki® y pasta de tomate Agraz® a diferentes presiones y temperatura constante.

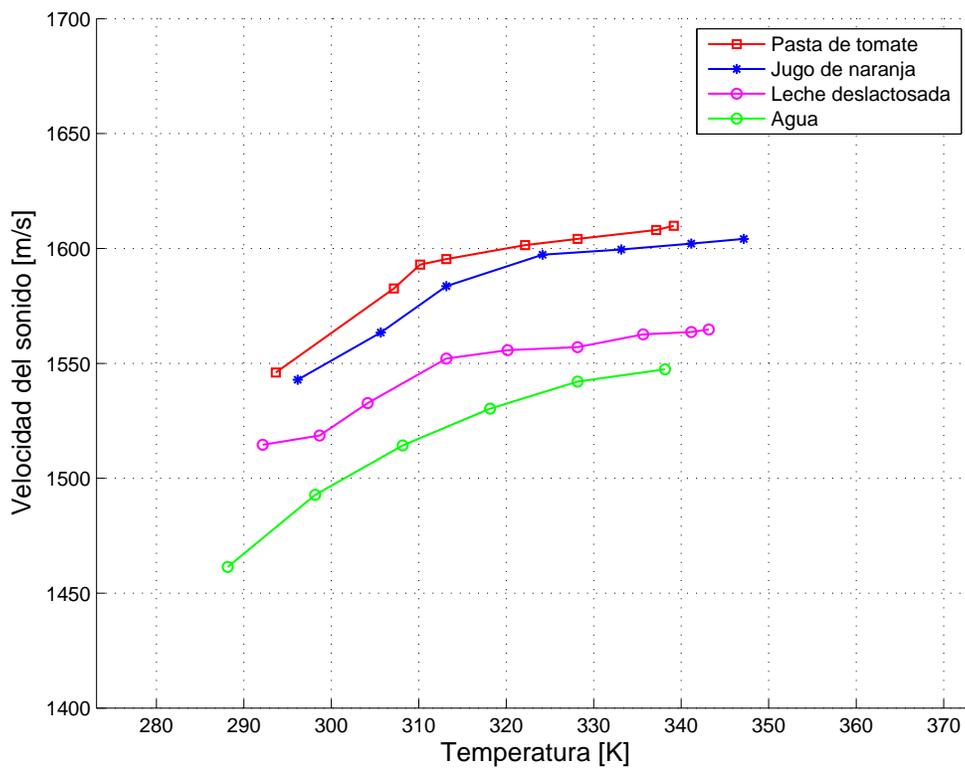


Figura 6.4: Comportamiento de la velocidad del sonido ante cambios de temperatura en los alimentos líquidos mediante la técnica de pulso-eco y el agua.

Ya que el rango de presiones de las velocidades proporcionadas va de 0.1 MPa a 700 MPa a una temperatura de 298 K es posible hacer una comparación numérica con las velocidades encontradas en este trabajo de tesis las cuales se muestran en la tabla 6.8

Alimento	Valor experimental[m/s]	MALTA-Team[m/s]
Leche deslactosada	1518.60	1527.76
Jugo de naranja	1542.80	1540.47
Pasta de tomate	1558.50	1665.82

Tabla 6.8: Comparación de las velocidades del sonido experimentales mediante pulso-eco y reportadas por el equipo MALTA a una temperatura de 298 K y 0.1 MPa .

No se espera que los valores sean idénticos, ya que por una parte las condiciones de experimentación son distintas, y por otra la composición de los alimentos no es la misma, por lo que es necesario recordar que como ya se mencionó en el capítulo 2, la velocidad del sonido depende directamente del medio en el que se propague. Sin embargo, los valores encontrados son comparables.

Los valores registrados mediante la técnica de transmisión como ya se mencionó, tienen un comportamiento esperado, sin embargo varían respecto a los valores obtenidos mediante la técnica de pulso-eco. La variación en este método puede deberse principalmente a un error en el tratamiento de la señal obtenida, es decir a una mala selección de los datos correspondientes al pulso principal, ya que se trata de variaciones de micro segundos, y centímetros por lo cual un error en el cálculo del tiempo es un error aún mayor en la velocidad al realizar el cociente de distancia entre tiempo. Sin embargo, el objetivo del trabajo no es la medición exacta de las velocidades si no analizar un comportamiento general del sistema termodinámico.

6.2 La velocidad del sonido a altas presiones a temperatura constante y la obtención de la ecuación de estado de los sistemas utilizados por el equipo MALTA

Las mediciones a alta presión hidrostática (APH) se llevaron a cabo por el equipo de investigación MALTA- Consolider Team de la Universidad Complutense de Madrid en un prototipo a escala laboratorio diseñado para determinar propiedades termodinámicas en líquidos, fabricado en el Instituto de Altas Presiones de la Academia Polaca de Ciencias (unipress) en Varsovia, Polonia [37]. El cual fue construido específicamente para los requerimientos del experimento mediante la técnica descrita en el capítulo 5. La misma metodología se emplea en cada uno de los líquidos alimenticios, de donde se obtuvieron los datos correspondientes a cada caso, mismos que se presentan en las tablas 6.9 - 6.12 en el apéndice A. Las composiciones de los alimentos que son comerciales en España se muestran en el apéndice B.

6.2.1 Obtención de la ecuación de estado en la leche Lauki®

La velocidad del sonido en leche deslactosada Lauki® fue medida por los investigadores a una temperatura de 298 K. El diagrama 6.5 muestra el comportamiento de este líquido ante la variación de presión a temperatura constante, el cual fue construido con los datos reportados en la tabla 6.9 en el apéndice A.

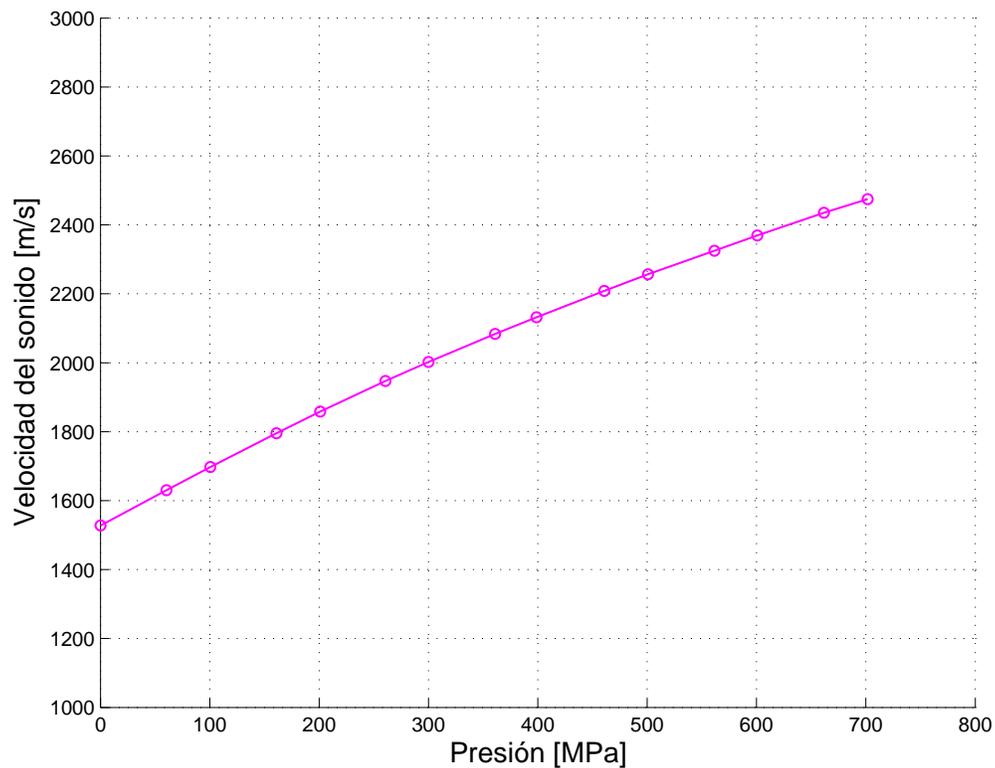


Figura 6.5: Variación de la velocidad del sonido con la presión de la leche deslactosada Lauki® a una temperatura de 298 K.

En este trabajo se realizó un ajuste de los datos y se obtuvo una ecuación de estado polinómica de segundo grado mediante MatLab para la velocidad del sonido registrada en la leche deslactosada Lauki® $c(T_0, P)$,

$$c(T_0, P) = a_0 + a_1P + a_2P^2 \quad (6.7)$$

cuyos coeficientes son:

$$\begin{aligned} a_0 &= 1528.90m.s^{-1} \\ a_1 &= 1.7399m.s^{-1}.MPa^{-1} \\ a_2 &= -0.0005639m.s^{-1}.MPa^{-2} \end{aligned}$$

donde P va de 0.1 a 700 MPa , con un incremento inicial de 0.1 a 60 MPa y posteriormente de 60 a 100 MPa intercalando los incrementos de 60 y 40 MPa , con T_0 la temperatura ambiente de 298 K . Esta ecuación presenta un coeficiente de determinación r^2 de 1, un ajuste perfecto del polinomio a los datos obtenidos, con lo cual es posible obtener la compresibilidad adiabática, mediante desarrollos matemáticos mostrados en el capítulo 5 sección 5.1.2 con una alta precisión.

Si la velocidad del sonido para la leche deslactosada Lauki® está dada por un polinomio de grado dos, y esta en términos de la presión, se puede calcular la densidad de la leche en términos de la presión integrando la expresión 5.26, de la forma

$$\int d\rho = \int \frac{dP}{c(P, T_0)^2} \quad (6.8)$$

con la cual se obtuvo la ecuación de la densidad

$$\rho(P) = 0.000290166 + \frac{476.46 - 0.30884P}{-2.7113 \times 10^6 - 3085.48P + P^2} - 0.00006843 \text{Log}[P - 3799.14] + 0.00006843 \text{Log}[P + 713.661] \quad (6.9)$$

sujeto a que $0.1MPa < P < 700MPa$. De esta forma es posible obtener la expresión

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_S &= - \frac{(2.P - 3085.48)(476.46 - 0.30884P)}{(1.P^2 - 3085.48P - 2.7113 \times 10^6)^2} + \frac{0.0000684365}{3799.14 - 1.P} - \\ &\quad \frac{0.30884}{1.P^2 - 3085.48P - 2.7113 \times 10^6} + \frac{0.0000684365}{1.P + 713.661} \end{aligned} \quad (6.10)$$

como la compresibilidad adiabática está en términos de la variación de la densidad, haciendo las operaciones correspondientes se tiene que

$$\begin{aligned} \kappa_S(P) &= \frac{1}{\rho_0} \left(- \frac{(2.P - 3085.48)(476.46 - 0.30884P)}{(1.P^2 - 3085.48P - 2.7113 \times 10^6)^2} + \frac{0.0000684365}{3799.14 - 1.P} - \right. \\ &\quad \left. \left(\frac{0.30884}{1.P^2 - 3085.48P - 2.7113 \times 10^6} + \frac{0.0000684365}{1.P + 713.661} \right) \right) \end{aligned} \quad (6.11)$$

donde ρ_0 depende de la naturaleza del líquido y es la densidad inicial bajo las mismas restricciones que para la ecuación 6.9 .

En la figura 6.5 claramente se observa el incremento de la velocidad del sonido conforme incrementa la presión, tal y como se menciona en la teoría, pues cuando aumenta la presión en un líquido la distancia intermolecular disminuye por lo que facilita la propagación del sonido, siendo mayor [28], [7], ésto se relaciona con el aumento en la densidad y por tanto el aumento en la velocidad del sonido.

6.2.2 Obtención de la ecuación de estado en jugo de naranja Nufri®

La medición de la velocidad del sonido en el jugo de naranja Nufri® se realizó para dos concentraciones diferentes de 12⁰Brix y 40⁰Brix, respectivamente, a una temperatura de 298 K y variaciones de presión de hasta 700 MPa. Los diagramas se obtuvieron de los datos reportados por Berenguere Guignon mismos que se reportan en las tablas 6.10 y 6.11 en el apéndice A.

Jugo de naranja a 12⁰Brix

Para el jugo Nufri® a 12⁰Brix a partir de los datos de la tabla 6.10 se obtiene la ecuación polinómica de segundo grado $c(T_0, P)$,

$$c(T_0, P) = a_0 + a_1P + a_2P^2 \quad (6.12)$$

cuyos coeficientes son:

$$a_0 = 1542.4m.s^{-1}$$

$$a_1 = 1.709m.s^{-1}.MPa^{-1}$$

$$a_2 = -0.00053727m.s^{-1}.MPa^{-2}$$

con $T_0 = 298K$ y un coeficiente de determinación de 1. Esta ecuación es válida para presiones menores que 700 MPa pero mayores que 0.1 MPa. Así mismo, se realizó el diagrama 6.6 con los datos proporcionados, donde se puede observar la dependencia de la velocidad del sonido ante cambios de presión, al igual que la leche deslactosada Lauki®, a mayor presión, mayor será la velocidad del sonido en el jugo. Una vez que se obtuvo la ecuación de estado dependiente

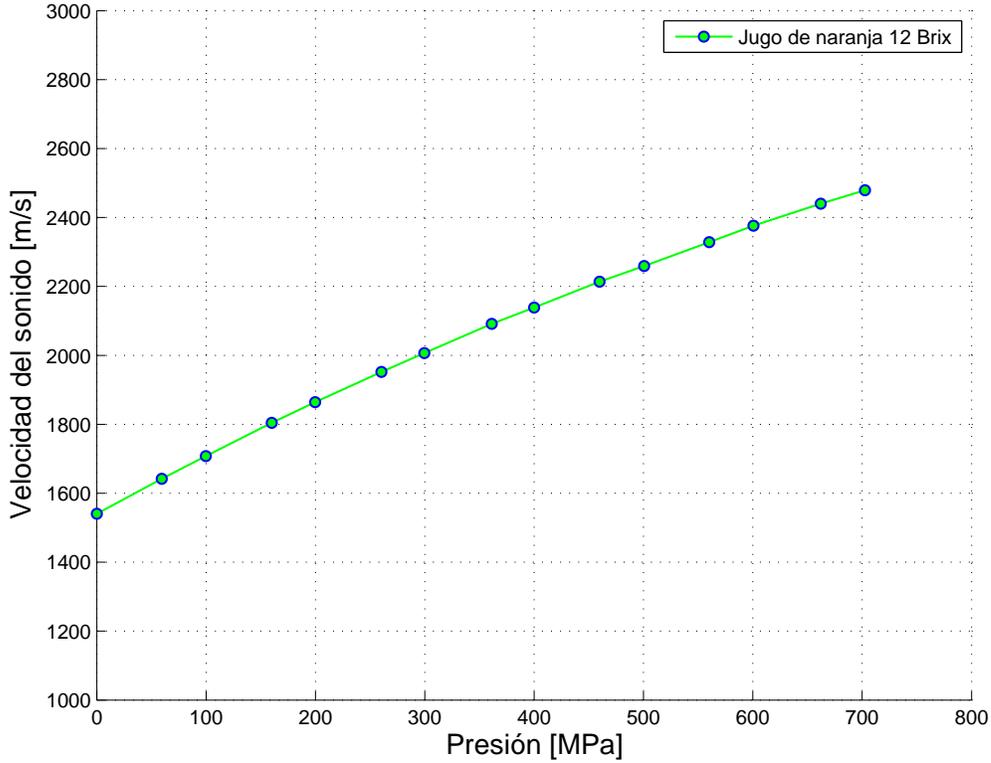


Figura 6.6: Velocidad del sonido vs presión en jugo de naranja Nufri® a 12⁰ Brix.

de la presión y la temperatura, se puede determinar la compresibilidad adiabática siguiendo la metodología como en la sección anterior, así se puede calcular la densidad de la leche en términos de la presión integrando la expresión 5.26, de la forma

$$\int d\rho = \int \frac{dP}{c(P, T_0)^2} \quad (6.13)$$

con la cual se obtuvo la ecuación de la densidad

$$\rho(P) = \frac{510.133 - 0.320748P}{P^2 - 3180.9P - 2.87081 \times 10^6} - 0.0000690119 \log(3914.31 - P) + 0.0000690119 \log(P + 733.414) + 0.00029327 \quad (6.14)$$

sujeto a que $0.1MPa < P < 700MPa$. De esta forma es posible obtener la expresión

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_s = -\frac{(2P - 3180.9)(510.133 - 0.320748P)}{(P^2 - 3180.9P - 2.87081 \times 10^6)^2} + \frac{0.0000690119}{3914.31 - P} - \frac{0.320748}{P^2 - 3180.9P - 2.87081 \times 10^6} + \frac{0.0000690119}{P + 733.414} \quad (6.15)$$

de este modo se tiene que,

$$\kappa_S(P) = \frac{1}{\rho_0} \left(-\frac{(2P - 3180.9)(510.133 - 0.320748P)}{(P^2 - 3180.9P - 2.87081 \times 10^6)^2} + \frac{0.0000690119}{3914.31 - P} \right) + \left(\frac{0.320748}{P^2 - 3180.9P - 2.87081 \times 10^6} + \frac{0.0000690119}{P + 733.414} \right) \quad (6.16)$$

sujeto a las mismas condiciones para P , donde ρ_0 depende de la naturaleza del líquido y es la densidad inicial.

Jugo de naranja a 40⁰Brix

Para el jugo de naranja Nufri® a 40⁰Brix se obtuvo un ecuación de estado al igual que el jugo a 12⁰Brix, haciendo un ajuste polinómico de los datos proporcionados por el equipo MALTA los cuales se muestran en la tabla 6.11 en el apéndice A los cuales también se graficaron resultando la figura 6.7. Así la ecuación de estado es de la forma:

$$c(T_0, P) = a_0 + a_1P + a_2P^2 \quad (6.17)$$

cuyos coeficientes son:

$$a_0 = 1704.40m.s^{-1}$$

$$a_1 = 1.7108m.s^{-1}.MPa^{-1}$$

$$a_2 = -0.00061335m.s^{-1}.MPa^{-2}$$

con $T_0 = 298K$, un coeficiente r^2 de 0.999 y $0.1MPa < P < 700MPa$.

Ya que se tiene la ecuación de estado dependiente de la presión y la temperatura, se puede determinar la compresibilidad adiabática al igual que el jugo a 12⁰ Brix, de este modo se obtuvo la ecuación de la densidad dada por,

$$\rho(P) = \frac{392.39 - 0.281357P}{P^2 - 2789.27P - 2.77884 \times 10^6} - 0.0000647261 \log(3568.08 - P) + 0.0000647261 \log(P + 778.805) + 0.000239721 \quad (6.18)$$

sujeto a que $0.1MPa < P < 700MPa$. Así es posible obtener

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_S = -\frac{(2P - 2789.27)(392.39 - 0.281357P)}{(1.P^2 - 2789.27P - 2.77884 \times 10^6)^2} + \frac{0.0000647261}{3568.08 - P} - \frac{0.281357}{P^2 - 2789.27P - 2.77884 \times 10^6} + \frac{0.0000647261}{P + 778.805} \quad (6.19)$$

Así se llega a una expresión para la compresibilidad adiabática

$$\kappa_S(P) = \frac{1}{\rho_0} \left(-\frac{(2P - 2789.27)(392.39 - 0.281357P)}{(1.P^2 - 2789.27P - 2.77884 \times 10^6)^2} + \frac{0.0000647261}{3568.08 - P} - \left(\frac{0.281357}{P^2 - 2789.27P - 2.77884 \times 10^6} + \frac{0.0000647261}{P + 778.805} \right) \right) \quad (6.20)$$

bajo las mismas condiciones para la presión, con ρ_0 que es la densidad inicial del líquido.

Como se observa, las figuras 6.6 y 6.7 ambas curvas muestran un comportamiento similar al igual que la leche deslactosada Lauki®, la dependencia de la velocidad del sonido ante los cambios en la presión: a mayor presión mayor es la velocidad de propagación del sonido.

En los resultados obtenidos se puede notar que a pesar de que se trate del mismo líquido, si la composición varía, también cambiará la velocidad del sonido, siendo mayor en el jugo con mayor ⁰Brix, por ejemplo, tomando el valor de la velocidad del sonido a una presión de 500 MPa, el jugo con 40 ⁰Brix tiene un valor de 2398.9 m/s mientras que el jugo con 12 ⁰Brix tiene un valor de 2259.34 m/s claramente es mayor en el jugo con 40 ⁰Brix, esto se debe a que tiene mayor cantidad de sólidos lo que favorece la propagación del sonido [28].

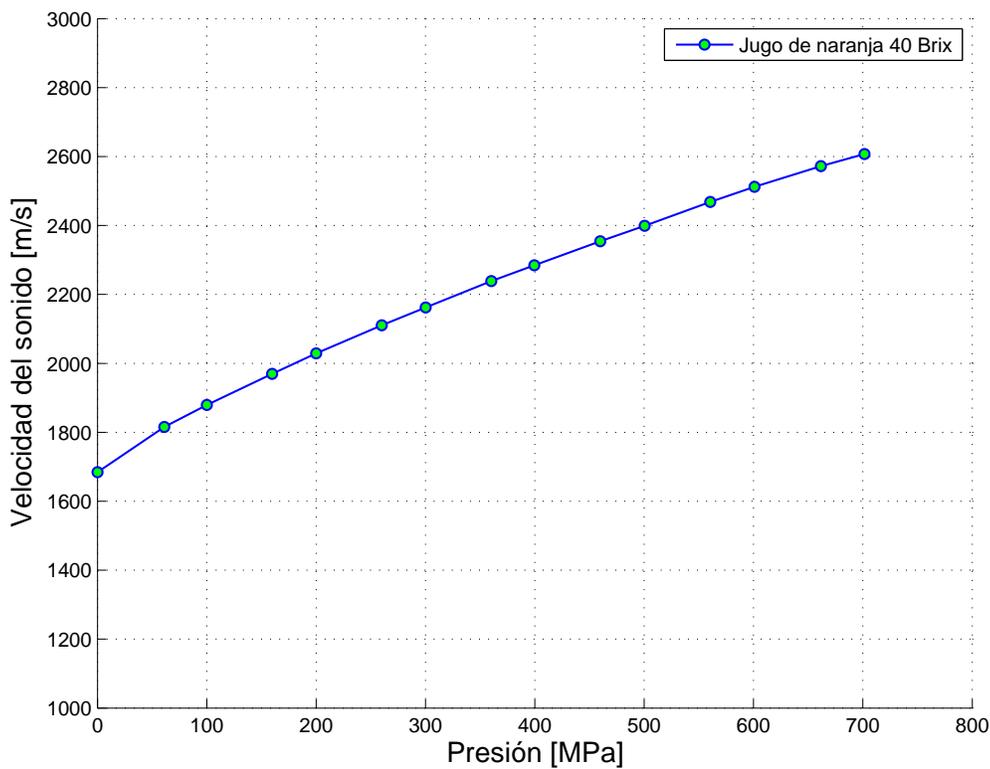


Figura 6.7: Velocidad del sonido vs presión en jugo de naranja Nufri® a 40⁰ Brix.

6.2.3 Obtención de la ecuación de estado en pasta de tomate Agraz®

Se realizó un análisis de las mediciones de la velocidad del sonido en pasta de tomate Agraz® cuya composición se muestra en la tabla 6.14 en el apéndice B. Los datos de las mediciones realizadas por el equipo MALTA se registraron en la tabla 6.12 que se anexa en el apéndice A de donde fue posible realizar un análisis de la susceptibilidad de la velocidad del sonido ante los cambios de temperatura y presión.

Velocidad del sonido en pasta de tomate Agraz® a presión constante y temperatura variable

El comportamiento de los datos mencionados anteriormente se puede observar en el diagrama 6.8. Al realizar un análisis de los datos proporcionados, se puede apreciar que al igual que la pasta de tomate seleccionada en el experimento realizado en este trabajo de tesis, la velocidad

del sonido aumenta conforme aumenta la temperatura del líquido y esta tendencia sucede para distintas presiones. Es posible apreciar de igual forma que en dicho experimento no sucede ningún cambio abrupto en la estructura del líquido bajo temperaturas altas, siendo este comportamiento representado por una curva suave la cual se puede modelar mediante una ecuación de estado para distintas isobaras bajo ciertos valores de temperatura.

Para cada una de las isobaras mostradas en la figura 6.8 se determinó una ecuación de estado $c(P_j, T)$ para diferentes valores de $j = 1, 2, \dots, 8$, misma que muestra la dependencia de la velocidad del sonido en la pasta de tomate bajo variaciones de temperatura desde los $273 K$ hasta los $323 K$ a presión constante (P_j).

Para $P_1 = 0.1MPa$

$$c(P_1, T) = 1500m.s^{-1} - 0.13m.s^{-1}.K^{-1}T + 0.0027m.s^{-1}.K^{-2}T^2 \quad (6.21)$$

Para $P_2 = 50MPa$

$$c(P_2, T) = -890m.s^{-1} + 16m.s^{-1}.K^{-1}T - 0.025m.s^{-1}.K^{-2}T^2 \quad (6.22)$$

Para $P_3 = 100MPa$

$$c(P_3, T) = 92m.s^{-1} + 10m.s^{-1}.K^{-1}T - 0.014m.s^{-1}.K^{-2}T^2 \quad (6.23)$$

Para $P_4 = 150MPa$

$$c(P_4, T) = 46m.s^{-1} + 11m.s^{-1}.K^{-1}T - 0.017m.s^{-1}.K^{-2}T^2 \quad (6.24)$$

Para $P_5 = 200MPa$

$$c(P_5, T) = 960m.s^{-1} + 5.3m.s^{-1}.K^{-1}T - 0.0071m.s^{-1}.K^{-2}T^2 \quad (6.25)$$

Para $P_6 = 250MPa$

$$c(P_6, T) = 1200m.s^{-1} + 4.1m.s^{-1}.K^{-1}T - 0.0051m.s^{-1}.K^{-2}T^2 \quad (6.26)$$

Para $P_7 = 300MPa$

$$c(P_7, T) = 820m.s^{-1} + 7.4m.s^{-1}.K^{-1}T - 0.011m.s^{-1}.K^{-2}T^2 \quad (6.27)$$

Para $P_8 = 350 \text{ MPa}$

$$c(P_8, T) = 2000 \text{ m.s}^{-1} - 0.33 \text{ m.s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} T + 0.0017 \text{ m.s}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} T^2 \quad (6.28)$$

Para cada una de las ecuaciones anteriores se determinó un coeficiente de coordinación r^2 , obteniendo valores de 0.997, 0.997, 0.993, 0.977, 0.970, 0.987, 0.997, 0.953 para cada isobara. De los cuales el mejor ajuste de los datos al polinomio propuesto es para la presión de 300 MPa.

Se sabe que la velocidad incrementa conforme aumenta la temperatura, pero de igual forma, ésta incrementa conforme aumenta la presión, lo anterior debido a que por una parte la distancia intermolecular es disminuida por un aumento de presión y por otra parte ante un incremento de temperatura la energía cinética aumenta lo cual causa que las moléculas interactúen más entre ellas.

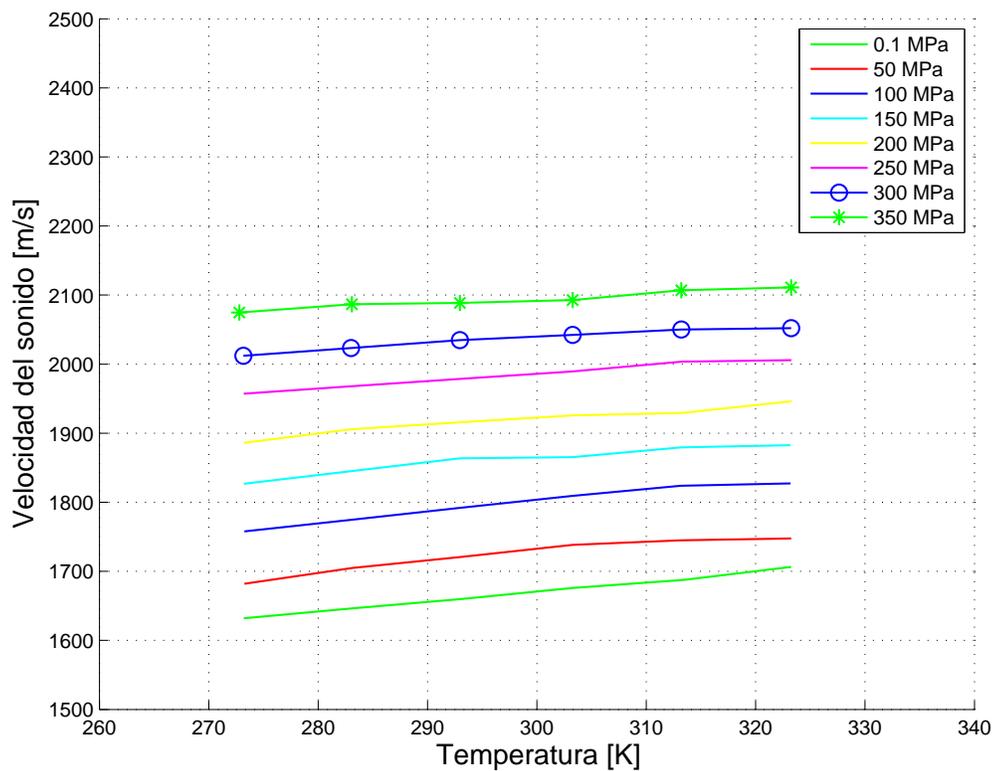


Figura 6.8: Comportamiento de la velocidad del sonido ante variaciones de temperatura a distintas isobaras, en pasta de tomate.

Velocidad del sonido en pasta de tomate Agraz® a presión variable y temperatura constante

Como se puede observar en la figura 6.9, la presión aumenta desde 0.1 MPa hasta 350 MPa siendo estos valores bajo los cuales la ecuación de estado es válida para las distintas isotermas (273 K, 283 K, 293 K, 303 K, 313 K y 323 K). De donde se puede observar que la velocidad del sonido aumenta cuando aumenta la presión y también cuando aumenta la temperatura. Asimismo se observa que la dependencia de la velocidad del sonido respecto de la presión es mayor que la dependencia con la temperatura.

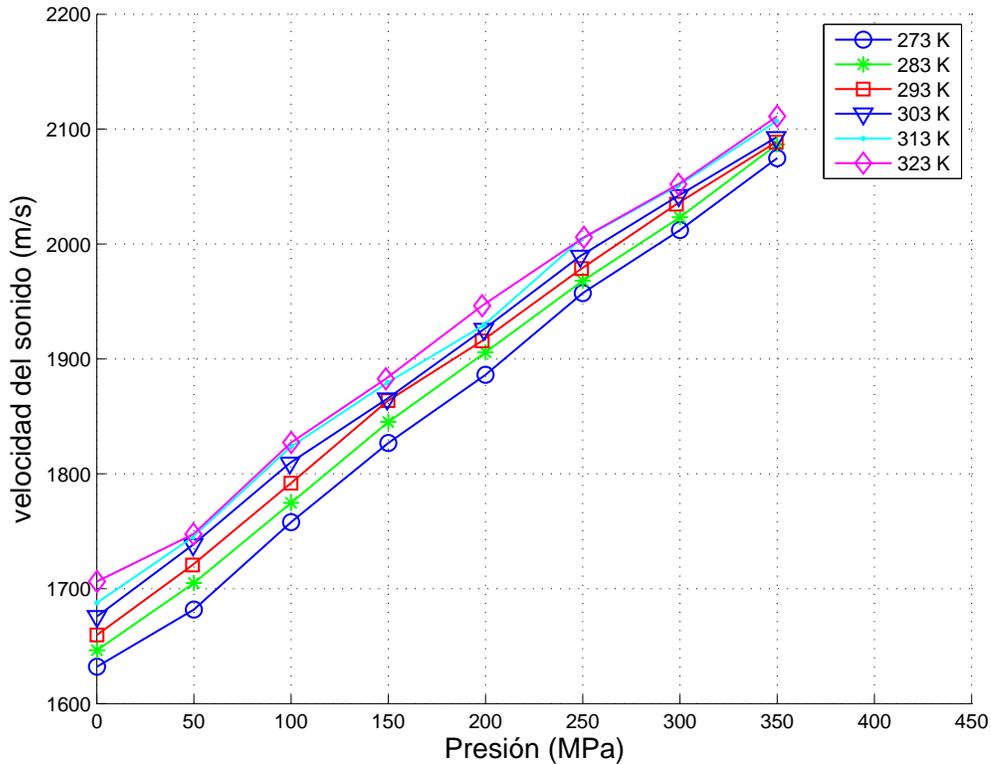


Figura 6.9: Comportamiento de la velocidad del sonido ante variaciones de presión a distintas isotermas en pasta de tomate Agraz®.

Para la pasta de tomate Agraz® se puede expresar de igual forma la ecuación $c(P, T_j)$ para

seis temperaturas diferentes constantes (isotermas) T_j con $j = 1, \dots, 6$ y a presión variable. La ecuación correspondiente a cada una de las isotermas queda expresada como:

Para $T_1 = 273K$

$$c(P, T_1) = 1600m.s^{-1} + 1.3m.s^{-1}.MPa^{-1}P - 0.00017m.s^{-1}.MPa^{-2}P^2 \quad (6.29)$$

Para $T_2 = 283K$

$$c(P, T_2) = 1600m.s^{-1} + 1.4m.s^{-1}.MPa^{-1}P - 0.00029m.s^{-1}.MPa^{-2}P^2 \quad (6.30)$$

Para $T_3 = 293K$

$$c(P, T_3) = 1700m.s^{-1} + 1.4m.s^{-1}.MPa^{-1}P - 0.00053m.s^{-1}.MPa^{-2}P^2 \quad (6.31)$$

Para $T_4 = 303K$

$$c(P, T_4) = 1700m.s^{-1} + 1.4m.s^{-1}.MPa^{-1}P - 0.00048m.s^{-1}.MPa^{-2}P^2 \quad (6.32)$$

Para $T_5 = 313K$

$$c(P, T_5) = 1700m.s^{-1} + 1.4m.s^{-1}.MPa^{-1}P - 0.00042m.s^{-1}.MPa^{-2}P^2 \quad (6.33)$$

Para $T_6 = 323K$

$$c(P, T_6) = 1700m.s^{-1} + 1.3m.s^{-1}.MPa^{-1}P - 0.00033m.s^{-1}.MPa^{-2}P^2 \quad (6.34)$$

Para estas ecuaciones, se obtuvieron valores de r^2 de 0.998, 0.999, 0.999, 0.999, 0.998, 0.997 para cada una de las isotermas. Como muestran los valores de los coeficientes de determinación, las ecuaciones de estado propuestas se aproximan bien a los datos.

Al igual que para los demás líquidos anteriores llevados a altas presiones, mediante la ecuación de estado se puede determinar κ_S a partir de la velocidad del sonido y la densidad, de este modo para la isoterma se tiene que

$$\kappa_S = \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_S \quad (6.35)$$

donde la densidad inicial está determinada al sustituir valores de la temperatura correspondiente a cada isoterma en la expresión

$$\rho_0(T) = 5.7775 \times 10^{-6}T^3 - 0.0079543T^2 + 2.7695T + 860.49 \quad (6.36)$$

la cuál se calculó previamente por C. Aparicio [4], [7].

Así la κ_S correspondiente para cada temperatura de la forma:

Para $T = 273K$

$$\begin{aligned} \kappa_S = 0.0010001 \left(-\frac{(2.P - 7647.06)(2752.72 - 0.719942P)}{(1.P^2 - 7647.06P - 9.41176 \times 10^6)^2} \right) + \\ \left(\frac{0.0000734312}{8725.69 - 1.P} - \frac{0.719942}{1.P^2 - 7647.06P - 9.41176 \times 10^6} + \frac{0.0000734312}{1.P + 1078.63} \right) \end{aligned} \quad (6.37)$$

Para $T = 283K$

$$\begin{aligned} \kappa_S = 0.000878615 \left(-\frac{(2.P - 4827.59)(1265.09 - 0.524109P)}{(1.P^2 - 4827.59P - 5.51724 \times 10^6)^2} \right) + \\ \left(\frac{0.0000778064}{5781.82 - 1.P} - \frac{0.524109}{1.P^2 - 4827.59P - 5.51724 \times 10^6} + \frac{0.0000778064}{1.P + 954.239} \right) \end{aligned} \quad (6.38)$$

Para $T = 293K$

$$\begin{aligned} \kappa_S = 0.000881515 \left(-\frac{(2.P - 2641.51)(474.75 - 0.359454P)}{(1.P^2 - 2641.51P - 3.20755 \times 10^6)^2} \right) + \\ \left(\frac{0.0000807654}{3546.05 - 1.P} - \frac{0.359454}{1.P^2 - 2641.51P - 3.20755 \times 10^6} + \frac{0.0000807654}{1.P + 904.541} \right) \end{aligned} \quad (6.39)$$

Para $T = 303K$

$$\begin{aligned} \kappa_S = 0.000884884 \left(-\frac{(2.P - 2916.67)(558.321 - 0.382848P)}{(1.P^2 - 2916.67P - 3.54167 \times 10^6)^2} \right) + \\ \left(\frac{0.0000804019}{3839.17 - 1.P} - \frac{0.382848}{1.P^2 - 2916.67P - 3.54167 \times 10^6} + \frac{0.0000804019}{1.P + 922.507} \right) \end{aligned} \quad (6.40)$$

Para $T = 313K$

$$\begin{aligned} \kappa_S = 0.000888706 \left(-\frac{(2.P - 3333.33)(692.137 - 0.415282P)}{(1.P^2 - 3333.33P - 4.04762 \times 10^6)^2} \right) + \\ \left(\frac{0.0000794785}{4279.21 - 1.P} - \frac{0.415282}{1.P^2 - 3333.33P - 4.04762 \times 10^6} + \frac{0.0000794785}{1.P + 945.879} \right) \end{aligned} \quad (6.41)$$

Para $T = 323K$

$$\kappa_S = 0.000892964 \left(-\frac{(2.P - 3939.39)(1001.37 - 0.508388P)}{(1.P^2 - 3939.39P - 5.15152 \times 10^6)^2} \right) + \left(\frac{0.0000845848}{4974.9 - 1.P} - \frac{0.508388}{1.P^2 - 3939.39P - 5.15152 \times 10^6} + \frac{0.0000845848}{1.P + 1035.5} \right) \quad (6.42)$$

estas seis expresiones están sujetas a $0.1MPa < P < 350MPa$.

Para ejemplificar el resultado obtenido del comportamiento de la compresibilidad adiabática, se toma la temperatura de $293 K$ y sea realiza una gráfica de la expresión 6.39 como se muestra en la figura 6.10. Este resultado es semejante al obtenido por [7].

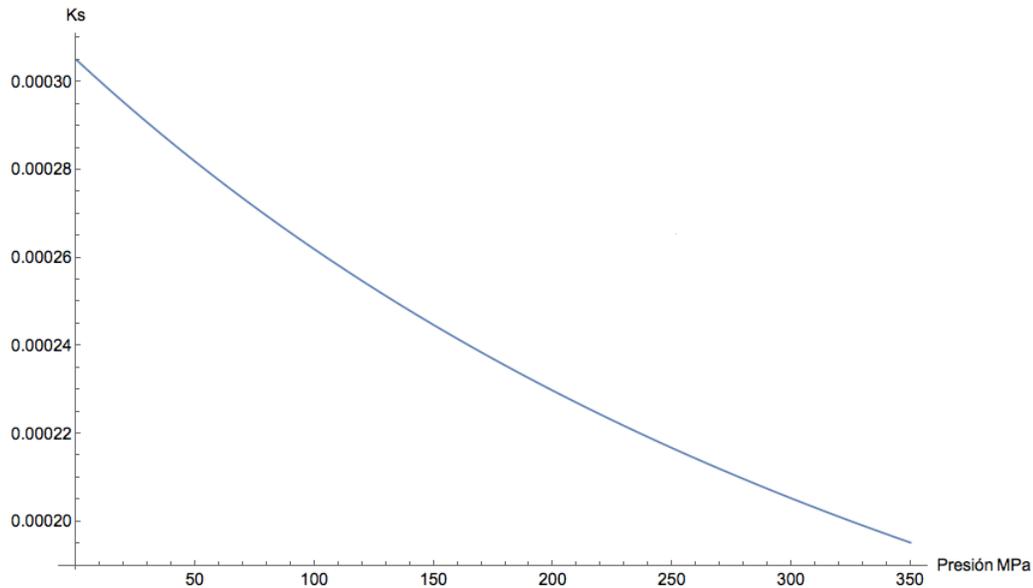


Figura 6.10: Compresibilidad adiabática κ_S para la pasta de tomate Agraz®.

Si se toma un valor para la presión y temperatura en la ecuación 6.39, sea $P = 100 MPa$ y $T = 293 K$ se tiene que $\kappa_S = 0.000261878MPa^{-1}$, dicho valor es semejante al reportado en bibliografía por [7] cuyo valor es de $\kappa_S = 0.000265825MPa^{-1}$.

De los resultados obtenidos en los diagramas 6.5, 6.6, 6.7 y 6.9 para leche deslactosada, jugo de naranja a $12^{\circ}Brix$, jugo de naranja a $40^{\circ}Brix$ y pasta de tomate, respectivamente, se observó que el aumento de presión no ocasiona una transición de fase en los líquidos ya que

presentan una curva suave y continua es decir, no tiene variaciones abruptas algo que sucede en otros compuestos como en el caso del aceite de oliva (figura 6.11).

En caso de que sucediera este cambio abrupto podría traer consigo, además de alteraciones en la fase del líquido, alteraciones en el sabor y color como resultado de la alta presión, algo que no es deseable en un alimento.

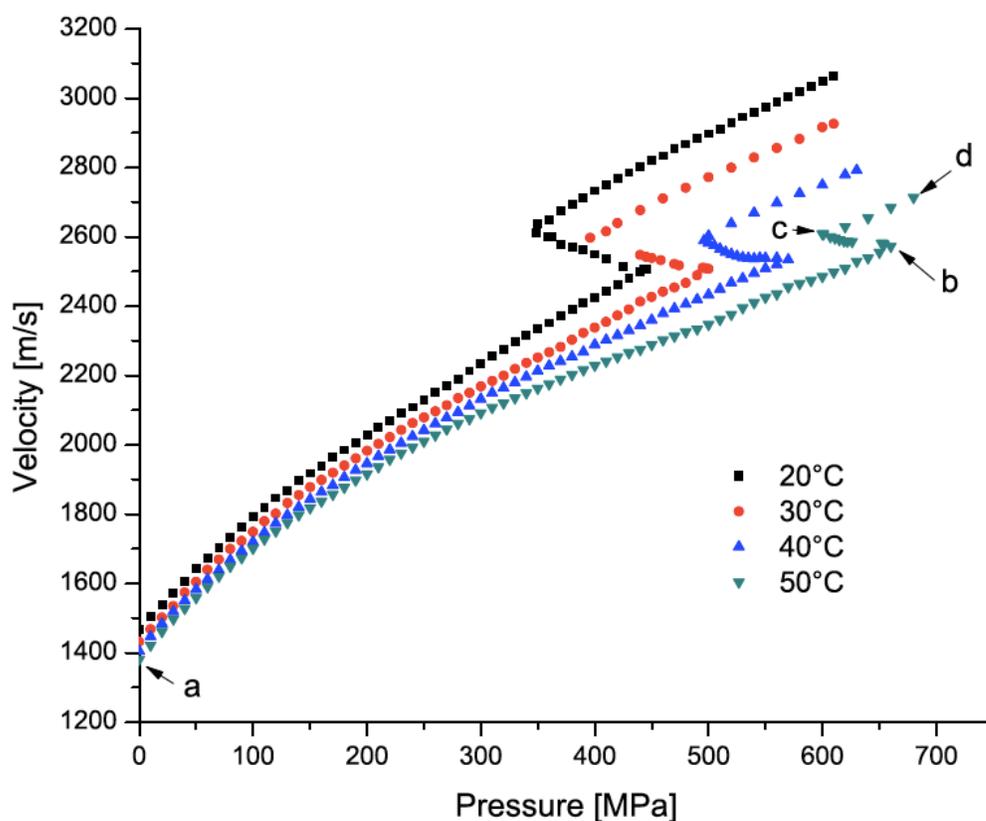


Figura 6.11: Diagrama de la velocidad del sonido en aceite de oliva ante cambios de presión a lo largo de distintas isoterms ($T = 20, 30, 40, \text{ y } 50^{\circ}\text{C}$). Desde el punto *a* al punto *b*, se observa la fase de baja presión, en el punto *b* comienza la transición y el punto *c* indica la terminación de la transición de fase. Desde el punto *c* al punto *d* ocurre la fase llevada a alta presión [39].

Debido a que los datos de la pasta de tomate proporcionados por el quipo MALTA contienen valores de la velocidad del sonido ante cambios de presión como ante cambios de temperatura, es

posible realizar un diagrama que muestre una superficie formada por todos los puntos obtenidos de las mediciones, así se obtuvo la figura 6.12.

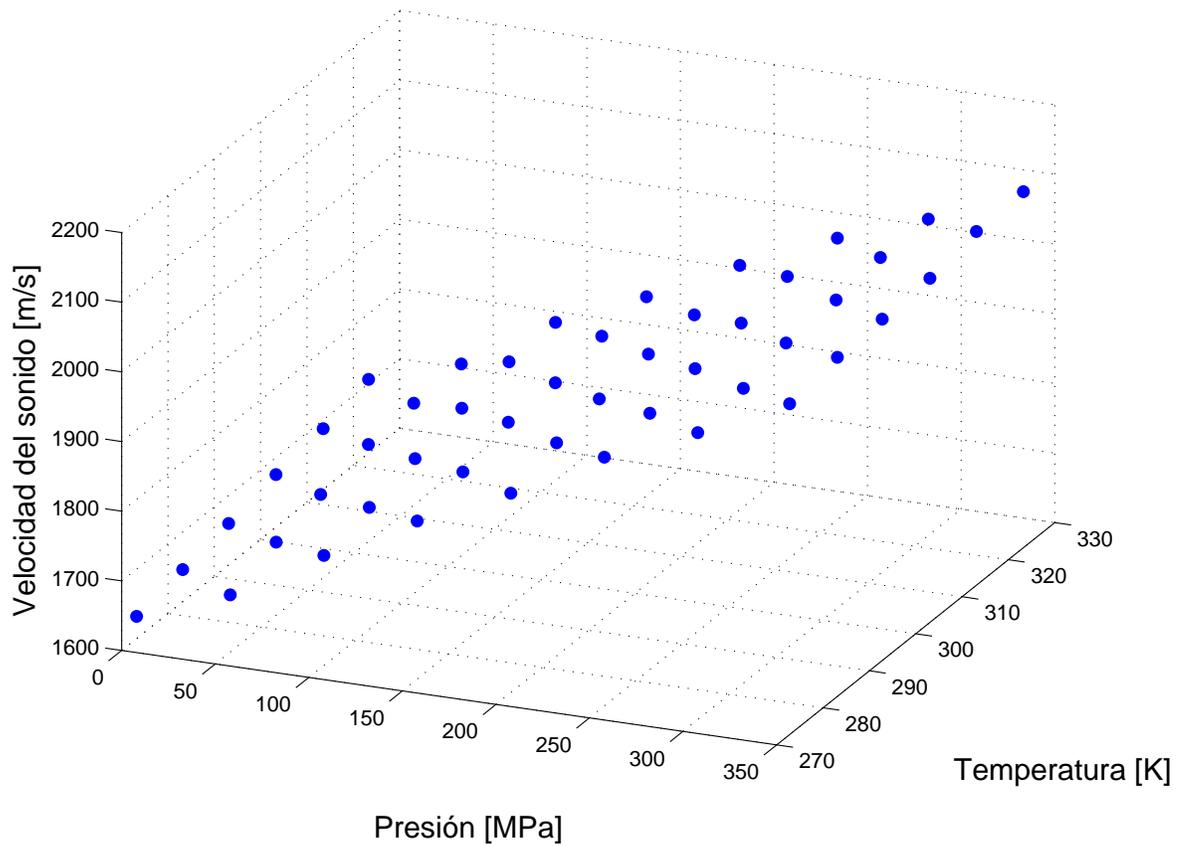


Figura 6.12: Superficie formada por la velocidad del sonido y su variación conjunta ante los cambios de presión y temperatura en la pasta de tomate [7].

De este modo la superficie mostrada en la figura 6.12 no tiene picos, lo cual prueba el hecho de que este líquido puede ser tratado con la tecnología APH porque no tiene cambios de fase.

CONCLUSIONES

*Tenemos un mapa del universo para microbios,
tenemos un mapa de un microbio para un universo.*

Miroslab Holub.

De acuerdo a los resultados obtenidos de las mediciones experimentales realizadas en tres líquidos alimenticios: leche deslactosada Alpura® , jugo de naranja Jumex® y pasta de tomate Del Fuerte® , se puede concluir que:

- La velocidad del sonido en los tres líquidos utilizados se ve afectada ante los cambios de temperatura, ya que tiende a aumentar conforme aumenta la temperatura también.
- La velocidad del sonido provee información valiosa sobre el comportamiento de los líquidos alimenticios ante posibles cambios de fase al ser sometidos a variaciones de temperatura.
- Por medio de la medición de la velocidad del sonido en los líquidos alimenticios es posible la obtención de una ecuación de estado para cada sistema utilizado a altas temperaturas y presiones.
- La metodología realizada para la obtención de la velocidad del sonido mediante la técnica de pulso-eco proporciona valores confiables.

Ya que el equipo MALTA de la Universidad Complutense de Madrid proporcionó los datos necesarios en tres líquidos alimenticios: leche deslactosada Lauki® , jugo de naranja Nufri® y pasta de tomate Agraz® , fue posible realizar el análisis de la velocidad del sonido ante cambios de presión. De este modo se puede concluir que:

- La velocidad del sonido en los tres líquidos utilizados se ve afectada ante los cambios de presión y temperatura con una tendencia en aumento.

- La velocidad del sonido en los líquidos alimenticios hace posible la obtención de una ecuación de estado única para cada líquido la cual permite modelar cada sistema utilizado a altas presiones hidrostáticas. Además, permite obtener algunas otras propiedades del sistema termodinámico usado.
- Debido a que ninguno de éstos alimentos presenta cambios de fase ante altas presiones, y se pueden representar con una ecuación de estado con curva suave, se concluye que dichos alimentos pueden ser tratados con la tecnología a altas presiones hidrostáticas (APH).

PERSPECTIVAS

Es muy difícil hacer una predicción; especialmente una predicción del futuro.

Niels Bohr

Este trabajo de tesis se vió limitado por la falta de equipo especializado para llevar a cabo mediciones de la velocidad del sonido a altas presiones hidrostáticas, pero a la vez se vió enriquecido por la participación de muchas personas que amable y desinteresadamente aportaron su conocimiento. Este trabajo desarrollado es ínfimo en todo el campo de aplicaciones de la física en el área de ciencias de los alimentos, sin embargo surgen inquietudes e ideas sobre la resolución de problemas en este ámbito, así como la aplicación de nuevas técnicas de medición de la velocidad del sonido con fines de investigación y desarrollo de nuevos productos.

- Una de las principales inquietudes que quedan por resolver en un trabajo futuro es analizar los cambios en la velocidad del sonido no sólo ante cambios de temperatura sino también ante cambios de presión en los líquidos usados en este trabajo de tesis, para realizar un análisis más detallado de dichos alimentos.
- Una línea de investigación muy interesante que surge de la revisión bibliográfica realizada de la aplicación de las altas presiones en los alimentos es la congelación y descongelación de alimentos, la manipulación de las condiciones del sistema de modo que contrarreste los efectos causados por este proceso, un problema que lleva a otro tema con aplicaciones en la industria de alimentos: la transición vítrea [54].

- Como segunda parte de este trabajo, sería muy interesante realizar todo el análisis microbiológico de las sustancias tratadas con la tecnología APH y corroborar que realmente funciona como inactivador de bacterias. Entonces, surge la motivación de crear un alimento el cuál sea sometido a un análisis completo bajo altas presiones hidrostáticas.

APÉNDICE

Apéndice A

Tabla 6.8: Datos experimentales de la velocidad del sonido en agua obtenidos por H. Baltasar [3].

Presión[<i>MPa</i>]	Temperatura [<i>K</i>]	Velocidad del sonido [m/s]
0.1	278.15	1425.6
	288.15	1461.4
	298.15	1492.8
	308.15	1514.3
	318.15	1530.3
	328.15	1542.1
	338.15	1547.4
	348.15	1549.0

Tabla 6.9: Datos Leche deslactosada pasteurizada LAUKI®.
obtenidos por el equipo MALTA de la
Universidad Complutense de Madrid.

Presión [MPa]	Temperatura [K]	Velocidad del sonido [m/s]
298.0	0.1	1527.76
	60.4	1630.3
	100.5	1697.3
	160.9	1795.6
	200.9	1858.4
	260.7	1947.1
	300.0	2002.1
	361.0	2083.5
	398.8	2131.8
	460.8	2208.5
	500.7	2256.7
	561.5	2325.0
	600.8	2369.5
	661.7	2435.0
	701.7	2474.6

Tabla 6.10: Datos Zumo de naranja a 12⁰Brix NUFRI®.
obtenidos por el equipo MALTA de la
Universidad Complutense de Madrid.

Presión[MPa]	Temperatura [K]	Velocidad del sonido [m/s]
298.0	0.1	1540.47
	59.5	1641.82
	99.7	1707.56
	160.0	1804.22
	199.8	1864.14
	260.3	1952.09
	299.5	2006.42
	361.2	2091.49
	400.0	2138.67
	459.8	2213.79
	500.6	2259.34
	560.1	2328.30
	600.5	2376.17
	662.1	2440.26
	702.5	2478.89

Tabla 6.11: Datos Zumo de naranja a 40⁰Brix NUFRI®.
obtenidos por el equipo MALTA de la
Universidad Complutense de Madrid.

Temperatura [k]	Presión[MPa]	Velocidad del sonido [m/s]
298.0	0.1	1684.3
	61.1	1815.3
	100.1	1879.2
	159.7	1969.7
	200.0	2028.8
	260.0	2110.6
	300.2	2162.1
	360.1	2238.5
	399.5	2284.3
	459.8	2354.4
	500.4	2398.9
	560.4	2468.3
	600.9	2512.1
	661.6	2572.4
	701.5	2607.1

Tabla 6.12: Datos pasta de tomate Agraz®.
obtenidos por el equipo MALTA de la
Universidad Complutense de Madrid.

Temperatura [<i>k</i>]	Presión[<i>MPa</i>]	Velocidad del sonido [m/s]
273.19	0.1	1632.13
273.26	50	1681.91
273.26	100	1757.90
273.21	150	1826.75
273.21	200	1886.11
273.19	250	1957.33
273.16	300	2012.06
272.79	350	2074.67
283.14	0.1	1646.45
283.14	50	1704.95
283.06	100	1774.72
283.06	150	1845.02
283.09	200	1905.75
283.04	250	1967.91
283.01	300	2023.30
283.09	350	2086.67
293.04	0.1	1659.79
293.04	49.3	1720.67
292.99	99.9	1791.87
292.96	149.8	1863.65
292.99	198.3	1915.73
293.04	249.4	1978.60
292.96	298.2	2034.66
292.96	349.5	2088.68

Temperatura [K]	Presión[MPa]	Velocidad del sonido [m/s]
303.26	0.1	1675.85
303.26	49.5	1738.29
303.26	99.4	1809.35
303.26	149.4	1865.22
303.26	199.1	1925.81
303.26	248.7	1989.41
303.26	299.4	2042.31
303.26	349.5	2092.71
313.44	0.1	1687.62
313.14	49.3	1744.79
313.16	100.1	1823.80
313.21	149.6	1879.47
313.21	199	1929.20
313.21	248.7	2003.49
313.21	298.4	2050.02
313.21	349.7	2106.96
323.24	0.1	1706.32
323.24	49.7	1747.51
323.19	100.1	1827.17
323.19	148.7	1882.67
323.31	198.3	1946.30
323.26	250.6	2005.85
323.24	299.2	2052.05
323.24	350	2111.07

Apéndice B

Tabla 6.13: Composición de la leche deslactosada Lauki®.
(valores nutricionales medios x 100ml).

Composición	Cantidad [g]
Proteínas	3.1
Carbohidratos	4.8
Sal	0.13
Calcio	0.110
Grasas	0.2

Tabla 6.14: Composición de la pasta de tomate Agraz®.
proporcionados por el equipo MALTA de la
Universidad Complutense de Madrid.

Composición	Porcentaje [%]
Agua	71
Proteínas	4.5
Carbohidratos	19
Fibras	2
Cenizas	3.2
Grasas	0.2

Tabla 6.15: Composición de la leche deslactosada Alpura®.
(valores nutricionales medios x 240ml).

Composición	Cantidad [g]
Proteínas	7.5
Carbohidratos	11.5
Sodio	120m
Calcio	264m
Grasas	4.8

Tabla 6.16: Composición de la pasta de tomate Del Fuerte®.
(valores nutricionales medios x 60 g).

Composición	Cantidad [g]
Proteínas	0.7
Carbohidratos	3
Sodio	260m
Calcio	264m
Grasas	0.2
Azúcares	2.8

Tabla 6.17: Composición del jugo de naranja Jumex®.
(valores nutricionales medios x 250ml).

Composición	Cantidad [g]
Proteínas	2
Carbohidratos	26
Sodio	0
Potasio	500m
Grasas	0
Azúcares	21

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Yao, Makoto and Endo, Hirohisa. Thermodynamic Properties of Expanded Liquid Mercury in the Metal-Nonmetal Transition Range. *Journal of the Physical Society of Japan*, 51(3): 966-973, 1982.
- [2] Klamt, Andreas and Eckert, Frank. COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 172(1), 43–72, 2000.
- [3] Eduardo Hidalgo Baltasar, Mercedes Taravillo, Pedro D Sanz, and Bérengère Guignon. Speed of sound in liquid water from (253.15 to 348.15) *K* and pressures from (0.1 to 700) MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(12):4800–4807, 2011.
- [4] Cristina Aparicio, Laura Otero, PD Sanz, and Bérengère Guignon. Thermal expansion coefficient and specific heat capacity from sound velocity measurements in tomato paste from 0.1 MPa to 350 MPa and as a function of temperature. *Journal of Food Engineering*, 103(3):251–257, 2011.
- [5] Edward Zorebski and Marzena Dzida. Study of the acoustic and thermodynamic properties of 1, 2-and 1, 3-butanediol by means of high-pressure speed of sound measurements at temperatures from (293 to 318) K and pressures up to 101 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(3):1010–1017, 2007.
- [6] Goodwin, Anthony and Marsh, KN and Wakeham, WA. Measurement of the thermodynamic properties of single phases, Elsevier, 2003
- [7] Cristina Aparicio Peña. Determinación de las propiedades termodinámicas y acusticas a altas presiones (desde 0.1 MPa hasta 350 MPa) en líquidos. aplicación a la industria alimentaria. Master's thesis, Universidad Complutense de Madrid, 2009.

- [8] A. F. Estada. Determinación de la velocidad del sonido en la mezcla pseudobinaria: agua-etilenglicol + 1-butanol. Master's thesis, UAM, 1991.
- [9] Lance A Davis and Robert B Gordon. Compression of mercury at high pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 46(7):2650–2660, 1967.
- [10] Mill Paredes, RA Reis, AA Silva, RNG Santos, GJ Santos, MHA Ribeiro, and PB Ximango. Densities, sound velocities, and refractive indexes of tetralin and thermodynamic modeling by prigogine flory patterson model. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 45(1):35–42, 2012.
- [11] Gyan P Dubey and Monika Sharma. Temperature and composition dependence of the densities, viscosities, and speeds of sound of binary liquid mixtures of 1-butanol with hexadecane and squalane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(4):1032–1038, 2008.
- [12] André FG López, Maria del Carmen Talavera-Prieto, Abel GM Ferreira, Jaime B Santos, Mário J Santos, and António TG Portugal. Speed of sound in pure fatty acid methyl esters and biodiesel fuels. *Fuel*, 116:242–254, 2014.
- [13] AM Herrero and MD Romero de Avila. Innovaciones en el proceso de alimentos: Tecnologías no térmicas. *Revista de medicina*, 50(4):71–74, 2006.
- [14] Loc T Nguyen, Abdullatif Tay, VM Balasubramaniam, JD Legan, Evan J Turek, and Rockendra Gupta. Evaluating the impact of thermal and pressure treatment in preserving textural quality of selected foods. *LWT-Food Science and Technology*, 43(3):525–534, 2010.
- [15] Balasubramaniam VM y Niranjan K y Knorr D Rastogi, NK y Raghavarao. Opportunities and challenges in high pressure processing of foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(1):69–112, 2007.
- [16] Leopoldo García-Colín Scherer. Introducción a la termodinámica clásica, 1976.
- [17] Mark Waldo Zemansky and Albino Yusta Almarza. *Calor y termodinámica*. Aguilar, 1979.
- [18] Callen, Herbert B. *Introducción a las teorías físicas de la termodinámica del equilibrio y de la termodinámica reversible*.
- [19] Gerardo Carmona. *Termodinámica clásica*. Las Prensas de Ciencias, 2007.

-
- [20] Marco Antonio Martinez Negrete. *Termodinámica Clásica*. Universidad Nacional Autónoma de Mexico, 2011.
- [21] Chang, R. *Química*. Mc Graw Hill, 1994. Séptima edición.
- [22] Emmerich Wilhelm. What you always wanted to know about heat capacities, but were afraid to ask. *Journal of Solution Chemistry*, 39(12):1777–1818, 2010.
- [23] Neindre B Petit, JP y Tufeu. Determination of the thermodynamic properties of water from measurements of the speed of sound in the temperature range 251.15 to 293.15 K and the pressure range 0.1 - 350 MPa. *International Journal of Thermophysics*, 4(1):35–50, 1983.
- [24] Sun, TF and Ten Seldam, CA and Kortbeek, PJ and Trappeniers, NJ and Biswas, SN. Acoustic and Thermodynamic Properties of Ethanol from 273.15 to 333.15 K and up to 280 MPa, *Physics and Chemistry of Liquids an International Journal*, Taylor & Francis, 18(2), 107–116, 1988.
- [25] Simon Ayrinhac, Michel Gauthier, Livia E Bove, Marc Morand, Gilles Le Marchand, Frédéric Bergame, J Philippe, and F Decremps. Equation of state of liquid mercury to 520 K and 7 GPa from acoustic velocity measurements. *The Journal of chemical physics*, 140(24), 2014.
- [26] Sears, Francis Weston and Zemansky, Mark Waldo and Young, Hugh D. *University physics*. Addison-Wesley, 1982.
- [27] French, Anthony Philip. *Vibraciones y ondas*. Reverté, 2001.
- [28] Avadh Behari Bhatia. *Ultrasonic absorption: an introduction to the theory of sound absorption and dispersion in gases, liquids, and solids*. Courier Corporation, 1967.
- [29] Brian Michael Lempriere. *Ultrasound and elastic waves: frequently asked questions*. Academic Press, 2003.
- [30] Hodges, Richard P. *Underwater acoustics: Analysis, design and performance of sonar*. John Wiley & Sons, 2011.
- [31] Patricia Goldstein Menache. La velocidad del sonido y su relación con las propiedades termodinámicas de líquidos clásicos. Master's thesis, Universidad autónoma de México, 1978.

- [32] Serway, R. *Física, tomo I*. Mc Graw Hill, 1990.
- [33] Walker, Jearl and Resnick, Robert and Halliday, David. *Fundamentals of physics*. Wiley, 2008.
- [34] Cengel, Yunus A and Hernán Pérez, José. Heat transfer: a practical approach, *México: McGraw-Hill*, 2004.
- [35] Frithjof H Dubberke, David B Rasche, Elmar Baumhögger, and Jadran Vrabc. Apparatus for the measurement of the speed of sound of ammonia up to high temperatures and pressures. *Review of Scientific Instruments*, 85(8), 2014.
- [36] M Levy, JL Olsen, and A Van Itterbeek. Physics of high pressures and the condensed phase. *A. van Itterbeck, Amsterdam*, 1965.
- [37] Eduardo Hidalgo-Baltasar, Mercedes Taravillo, Valentín G Baonza, Pedro D Sanz, and Bérengère Guignon. An experimental device for accurate ultrasounds measurements in liquid foods at high pressure. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, volume 42, page 012044. IOP Publishing, 2012.
- [38] Laesecke, Arno and Fortin, Tara J and Splett, Jolene D. Density, speed of sound, and viscosity measurements of reference materials for biofuels, *Energy & Fuels, ACS Publications*,26(3),1844–1861, 2012.
- [39] M y Balcerzak A y Wieja K y Rostocki AJ y Siegoczyński RM y Ptasznik S Kielczyński, P y Szalewski. Application of ultrasonic wave celerity measurement for evaluation of physico-chemical properties of olive oil at high pressure and various temperatures. *LWT-Food Science and Technology*, 57(1):253–259, 2014.
- [40] Bérengère Guignon, Iván Rey-Santos, and Pedro D Sanz. Determination, analysis and prediction of the volumetric behavior of milk at high pressure. *Food Research International*, 64:336–347, 2014.
- [41] Roger Darros Barbosa. *High pressure and temperature dependence of thermodynamic properties of model food solutions obtained from in situ ultrasonic measurements*. PhD thesis, University of Florida, 2003.

-
- [42] JC Cheftel, M Thiebaud, and E Dumay. Pressure-assisted freezing and thawing of foods: a review of recent studies. *International Journal of High Pressure Research*, 22(3-4):601–611, 2002.
- [43] David R Wilson, Lukasz Dabrowski, Sandra Stringer, Roy Moezelaar, and Tim F Brocklehurst. High pressure in combination with elevated temperature as a method for the sterilisation of food. *Trends in Food Science & Technology*, 19(6):289–299, 2008.
- [44] AJ Rostocki, R Tarakowski, P Kielczyński, M Szalewski, A Balcerzak, and S Ptasznik. The ultrasonic investigation of phase transition in olive oil up to 0.7 GPa. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90(6):813–818, 2013.
- [45] JPPM Smelt. Recent advances in the microbiology of high pressure processing. *Trends in food science & technology*, 9(4):152–158, 1998.
- [46] Wei, Ya Song and Sadus, Richard J. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria, *Wiley Online Library, AIChE Journal*,46(1), 169–196, 2000.
- [47] Halbach, Heiner and Chatterjee, Niranjana D. Contributions to Mineralogy and Petrology, *Springer*, 79(3), 337–345, 1982.
- [48] Rice, Melvin H and Walsh, John M. *The Journal of Chemical Physics*, 26(4),824–830, 1957. Equation of state of water to 250 kilobars,
- [49] Chen, Chen-Tung and Fine, Rana A and Millero, Frank J. The equation of state of pure water determined from sound speeds, *The Journal of Chemical Physics, AIP Publishing*,66(5), 2142–2144, 1977.
- [50] Donald F Young, Bruce R Munson, Theodore H Okiishi, and Wade W Huebsch. *A brief introduction to fluid mechanics*. John Wiley & Sons, 2010.
- [51] Chapra, Steven C and Canale, Raymond P. Métodos numéricos para ingenieros: con aplicaciones en computadoras personales McGraw-Hill, 2007.
- [52] Steel, Robert George Douglas and Torrie, James Hiram. *Principles and procedures of statistics: with special reference to the biological sciences*. Mc Graw Hill New York, 1960.

- [53] Callen, Herbert B and Scott, HL. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics
John wiley & sons, 2006.
- [54] Le Meste, M and Champion, D and Roudaut, G and Blond, G and Simatos, D. Glass
transition and food technology: A critical appraisal. *Institute of Food Technologists*, Journal
of Food Science-Chicago, 67(7), 2444–2459, 2002.

