



BALANCES DE MASA Y ENERGÍA

MÉTODOS CLÁSICOS Y TÉCNICAS NO CONVENCIONALES

Jesús E. Castellanos Estupiñán
Ing. Julio Pedraza Garciga
Alexis Zamora Báez
Antonio Pérez Padilla
Jorge A. Rodríguez

UCLV
EDITORIAL
Feijóo

BALANCES DE MASA Y ENERGÍA MÉTODOS CLÁSICOS Y TÉCNICAS NO CONVENCIONALES

Autores:

Jesús E. Castellanos Estupiñán (1)

Ing. Julio Pedraza Garciga (1)

Alexis Zamora Báez (1)

Antonio Pérez Padilla (2)

Jorge A. Rodríguez (2)

(1) Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Santa Clara, Cuba

(2) Universidad Nacional de San Luis, Argentina

Edición: María del Carmen Rodríguez Fernández

Diseño: Carolina Vilches

© Jesús E. Castellanos Estupiñán, 2001

© Editorial Feijóo, 2001

EDITORIAL
Feijóo

Editorial Feijóo

Carretera a Camajuaní km 5 ½

C.P.: 54830

ISBN: 959-250-014-2

ÍNDICE

TEMA	CONTENIDO	PÁG.
	Aspectos introductorios	2
1	Conceptos básicos	3
2	Balance de Masa	12
3	Balance de Energía	30
4	Bioprocesos	46
5	Sistemas Auxiliares	62
6	Simulación	85
7	Balance Exergético	103
8	Balance en condiciones de incertidumbre	116
A 1	Tópicos complementarios	138
A 2	Propiedades de los Alimentos	170
	Bibliografía	182

ASPECTOS INTRODUCTORIOS

Es ampliamente conocido por el profesional que se dedica al estudio de las tecnologías químicas la importancia del análisis preliminar a la hora de tomar decisiones en la dirección de un proceso determinado, como también es importante conocer el papel que juegan en estas decisiones los análisis de Balances de Masa y Energía. Estas técnicas están presentes básicamente en todas las esferas del trabajo de este profesional, sea control, diseño, construcción, remodelación o dirección de la operación de un proceso determinado. Este texto, pretende fundamentalmente, discutir los aspectos que no deben obviarse a la hora de aplicar técnicas de Balances de Masa y Energía, proponiendo métodos y variantes de solución, pero fundamentalmente tratando de acotar los procedimientos de forma tal que se reviertan en un ahorro de tiempo a la hora de una aplicación efectiva. Se plantean una serie de aspectos, que aún siendo conocidos por el especialista, vale la pena retomar desde el ángulo planteado, tales como todos los conceptos básicos en que se apoyan las definiciones propias del tema. Estos son los conceptos de Sistema, Propiedad, Estado y Proceso y los principios de conservación de la masa y la energía, donde, además de discutir las definiciones, se valora el alcance de estas a la hora de aplicar las técnicas específicas discutidas posteriormente. Se enfoca la categoría de Energía, desde su más amplia concepción, restringiéndola posteriormente al campo de acción propio de la Tecnología Química.

En los primeros temas se abordan los aspectos clásicos acerca de la aplicación de los Balances de Masa y Energía y posteriormente se proponen métodos que ayudan a delimitar los esfuerzos, para evitar desgastes innecesarios. Aquí se valoran las relaciones entre los procesos principales y los servicios, así como técnicas de Modelación, que bien pueden ayudar a simplificar los análisis al enfrentarse a situaciones de extrema complejidad. Se complementa el estudio con aplicaciones a los bioprocesos, aspectos que a pesar de su importancia actual son poco estudiados por la literatura especializada y se analizan dos temas que ayudan en gran manera a la universalización de las técnicas en cuestión y son los correspondientes al análisis exergético, como vía de análisis del aprovechamiento energético y el estudio de la aplicación de balances en condiciones de incertidumbre.

1. CONCEPTOS BÁSICOS

Para comenzar el estudio del Análisis de Procesos existen toda una serie de conceptos que es imprescindible conocer debido a la frecuencia de su uso. Los cuatro términos de mayor importancia, por su universalidad son: **sistema, propiedad, estado y proceso.**

A continuación discutiremos algunos de sus aspectos esenciales, ya que son términos generalmente conocidos.

Sistema: "Un conjunto íntegro de elementos ligados estrechamente que aparece como un todo único con respecto a otro sistema", esta definición, dada por el maestro cubano G. J. García Galló, incluye además que "no existen en el Universo objetos aislados unos de otros, todos están interconectados. Esto es lo que se llama sistemas y subsistemas: un conjunto de elementos diversos que poseen una estructura y cumplen una determinada función". Para su estudio los sistemas se clasifican en:

Cerrado: no intercambia masa con los alrededores

Abierto: intercambia masa

Aislado: no intercambia energía con los alrededores

Propiedad: Cualquier característica del sistema que pueda ser medida (presión, volumen, temperatura, etcétera) o calculada (densidad, manifestaciones de la energía, etcétera). Se clasifican en:

Extensivas: Su valor es aditivo. Dependen de la magnitud del sistema (masa, volumen, cantidad de sustancia, etcétera).

Intensivas: Su valor no es aditivo y no varía con la porción tomada (temperatura, presión, etcétera).

Una propiedad extensiva puede ser convertida en intensiva, dividiéndola entre otra:

- densidad = masa / volumen
- volumen específico = volumen / masa

Estado: Características determinadas de un sistema definida por un grupo fijo de propiedades intensivas en un tiempo determinado. La cantidad de propiedades que define el estado de un sistema se denomina Grados de Libertad y se determina según la Regla de las Fases.

Se dice que un Sistema se encuentra en Equilibrio Termodinámico, si el valor de las propiedades que lo caracterizan se mantiene invariables en el tiempo y con la posición de la porción analizada y que además no ocurran cambios en la estructura (Equilibrio Químico) y esté libre de efectos térmicos o no ocurra intercambio de calor (Equilibrio Térmico) y las fuerzas a las que se encuentra sometido estén equilibradas y no intercambie trabajo con los alrededores (Equilibrio Mecánico).

Proceso: Cambio que realiza un sistema de un estado a otro. De acuerdo con la forma en que se realiza puede ser:

Reversible: Si se realiza lentamente a través de Estados de Equilibrio Termodinámicos y que se puede regresar al estado inicial sin sufrir alteraciones ni el sistema ni los alrededores.

Irreversible: Que no cumple las condiciones anteriores.

Los procesos también se clasifican de acuerdo con las características que mantienen las condiciones a que está sometido el sistema, pudiendo alguna permanecer constante, en Isotérmico (temperatura constante), Isobárico (presión constante), Isocórico (volumen constante), Adiabático (sin intercambio de calor) y Politrópico (cuando varían simultáneamente varias propiedades, no manteniéndose ninguna constante).

ANÁLISIS DE PROCESOS

Un proceso químico se puede analizar desde un punto de vista Simple, cuando se valora solamente una de las operaciones fundamentales. Estas operaciones fundamentales o básicas se pueden resumir en cuatro:

- . Separación
- . Mezcla
- . Intercambio
- . Transformación química

En la Figura 1.1 puede observarse como se manifiestan estas operaciones, sin entrar en detalle acerca de los mecanismos de ocurrencia. Estas operaciones pueden ocurrir en equipos de alta complejidad o extremadamente sencillos desde el punto de vista constructivo, pero operaciones tales como la separación o la mezcla pueden realizarse en puntos de separación o mezclado sin que exista aditamento adicional alguno.

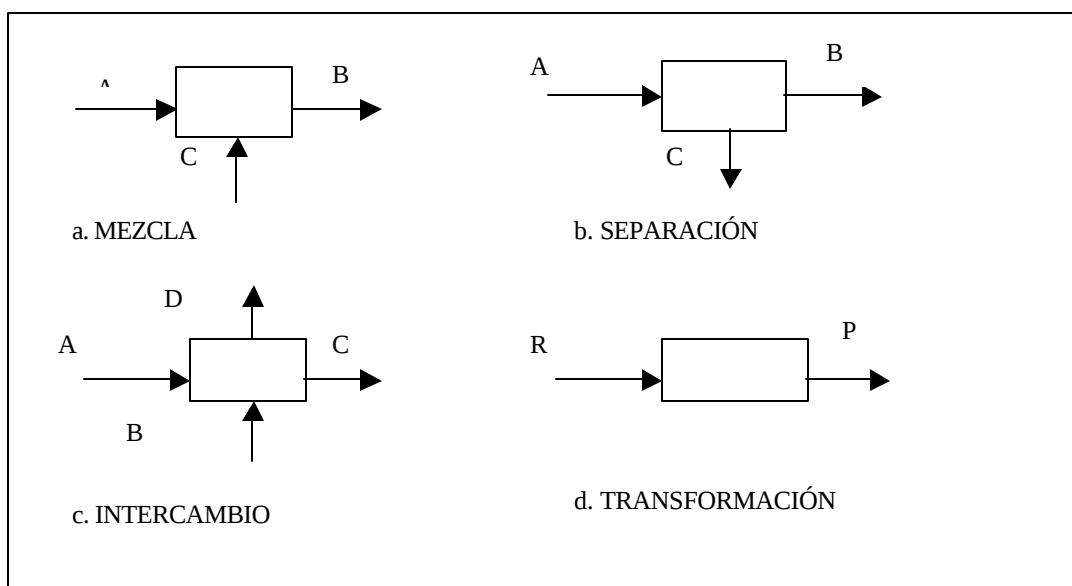


Figura 1.1. Operaciones Básicas de Ingeniería Química

El Análisis Complejo de Proceso, según M. Boizán, implica la aplicación combinada de algunas o todas estas operaciones, a través de las relaciones de:

- . Consecutividad
- . Derivación
- . Paralelismo
- . Cruce

En estos casos es necesario el análisis de toda una serie de operaciones de servicio como son:

- . Calentamiento o Enfriamiento
- . Compresión o Descompresión
- . Cambios de Fase

Se define como Sistema Tecnológico Complejo aquel que tiene en su estructura tres o más Operaciones Básicas, que afectan directamente su relación con el Balance de Masa y alguna Operación Auxiliar, que establece una relación directa con el Balance de Energía. En este tipo de sistemas aparecen con frecuencia corrientes de recirculación, desvíos y purgas, que hacen más complicada la estructura del mismo, dando origen a puntos de separación y mezcla que también constituyen operaciones básicas a tener presente en los análisis que se realizarán.

La figura 1.2 presenta un esquema simplificado de una planta de producción de amoníaco, donde pueden observarse la coexistencia de operaciones básicas de alta complejidad, como un reactor para la síntesis, otros de mayor sencillez como algunos procesos de separación y el caso extremo de un punto de separación, como el de donde se hace la extracción de purga. Obsérvese, además, como aparecen interrelaciones con procesos auxiliares como los de intercambio de calor.

Al analizar un Sistema Tecnológico de esta complejidad pueden hacerse toda una serie de simplificaciones, pero que en ningún caso desvirtúen las características fundamentales del proceso en cuestión. Si se necesita estudiar las relaciones entrada-salida de todo el proceso, puede tomarse el mismo como sistema de trabajo y establecer las relaciones que suministran los balances, en este caso solo existirán tres corrientes que crucen el lazo que limita el sistema (alimentación F, producto P y purga K), cualquier otra corriente del proceso será interna y no tiene sentido referirse a ella en este análisis.

A la hora del estudio de sistemas de estas características, debe tenerse presente que dentro del mismo existe reacción química y como tal hay que tratarlo. Para estudiar los detalles de la

reacción hay que restringir el sistema al reactor y entonces solo existirán dos corrientes que crucen los límites y sus características son propias de este nuevo sistema.

Si lo que se necesita conocer es la posibilidad de producir vapor con el calor generado por la reacción, entonces hay que analizar lo que ocurre en el sistema formado por el reactor y la caldera, siendo este sistema totalmente diferente a los dos anteriores y constituido por dos subsistemas.

Leyenda auxiliar de la figura 1.2:

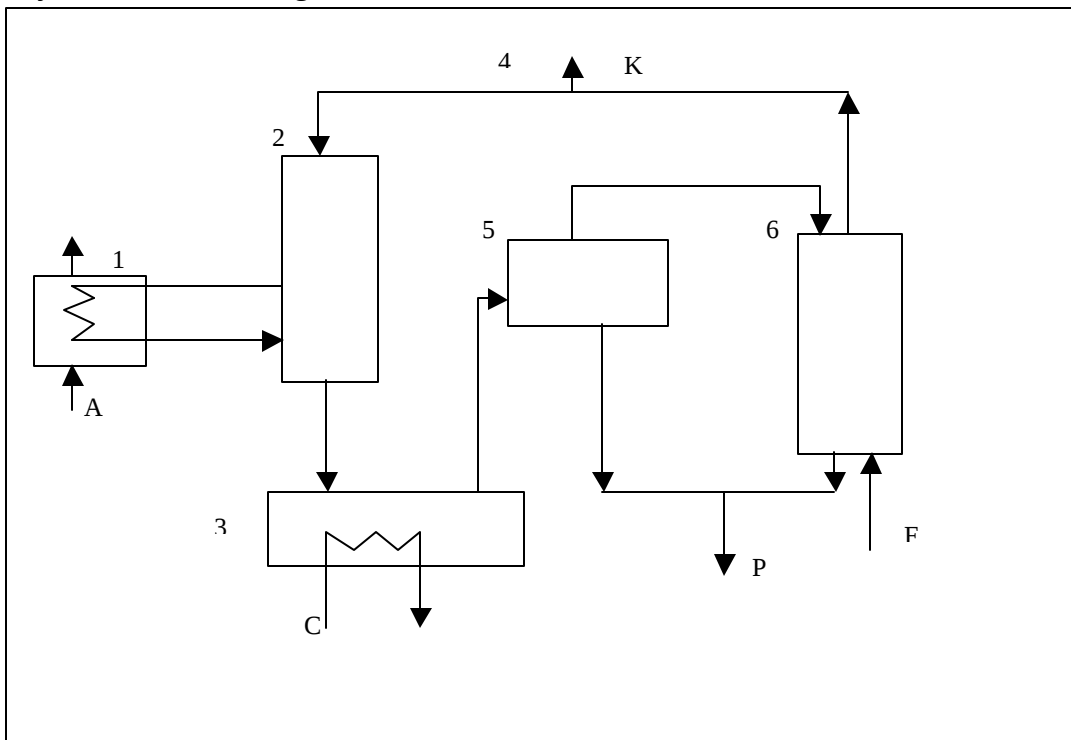


Figura 1.2 Diagrama simplificado de producción de amoniaco

CONTROL OPERACIONAL

El Control Operacional es el análisis del comportamiento de un Sistema Tecnológico, atendiendo, al menos, a uno de los aspectos siguientes:

- Consumo racional de materiales
- Eficiencia del aprovechamiento energético
- Costos de operación, mantenimiento y reparación
- Calidad de la producción
- Rango en el que fluctúan las variables de operación

El Control Operacional persigue como objetivo el funcionamiento eficiente del Sistema Tecnológico para obtener los productos con la calidad requerida, sin obviar la eficiencia económica.

Como componente fundamental del Control Operacional debe existir un elemento, que de forma manual o automatizada, recolecte la información, la procese y permita la toma de decisiones respecto al proceso.

Son muchos los factores que deben tenerse en cuenta a la hora de realizar el Control Operacional. A continuación se propone una metodología que permite agilizar el análisis, aunque no es en ninguna forma absoluta.

METODOLOGÍA PARA LA REALIZACIÓN DEL CONTROL OPERACIONAL

I. Identificación del proceso:

1. Hacer el esquema
- Caracterizado por dos aspectos fundamentales: la generalización y la síntesis
 - Clasificación de las operaciones en: Básicas (Mezcla, Separación, Transferencia y Transformación) o Auxiliares.
2. Caracterizar cada elemento componente del Sistema:
 - Características del equipamiento
 - Mecanismo de funcionamiento (Fenómeno de Transporte)
 - Condiciones de trabajo (Propiedades)

3. Caracterizar cualitativamente las corrientes, especificando qué propiedades son las que deben tenerse en cuenta.

II. Comportamiento del Sistema Tecnológico

1. Realizar Balances de Masa y Energía como base para obtener un modelo de comportamiento.
2. Determinación cuantitativa de las condiciones de funcionamiento y del valor de las propiedades que caracterizan las corrientes.
3. Ayuda que prestan las Operaciones Unitarias al análisis de:
 - Diseño Tecnológico, Mecánico y Económico
 - Rediseño
 - Automatización y Control
4. Comportamiento del sistema principal en condiciones normales de operación.
5. Consumo energético producto de las operaciones auxiliares o de servicio.

III. Análisis de interferencias que alejan al sistema de su comportamiento normal

1. Cambios que afectan el resultado de:
 - Balance de Masa Total
 - Balances de Masa Parciales
 - Balance Energético
 - Balances simultáneos
2. Uso del sistema para producciones alternativas:
 - Nuevas materias primas y productos
 - Qué elementos hay que sustituir
 - Qué elementos hay que modificar
 - Establecimiento del nuevo modelo de comportamiento.
3. Posibilidades de diversificación de la producción:
 - Disponibilidad de subproductos, residuales y corrientes intermedias como materias primas para otras producciones.
 - Disponibilidad de Energía para las operaciones de servicio que se generan en las nuevas producciones.

BALANCES DE MASA Y ENERGÍA

El modelo de comportamiento se obtiene de forma general, a partir de los Balances de Masa y Energía. Estos se basan en los Principios de Conservación de la Masa y la Energía y pueden ser estudiados a partir de una expresión general:

$$\text{acumulación} = \text{entrada} - \text{salida} + \text{generación} - \text{consumo}$$

- El Término **acumulación** define que el proceso se encuentre en Estado Estacionario o no.
- Los Términos **generación** y **consumo** son propios de procesos con reacción química.
- La ecuación general se simplifica al hacer su aplicación a casos particulares y tener en cuenta sus características.
- Al aplicar la ecuación general a la conservación de la masa puede hacerse a un componente en particular (Balance Parcial) o a todos en su conjunto (Balance Total).

El Principio de Conservación de la Energía no es más que la Primera Ley de la Termodinámica, la cual podrá formularse una vez que se discutan los términos correspondientes en el Tema 3.

COMPLEMENTOS DEL ANÁLISIS

1. Análisis de las Interconexiones:

- Estudio de las operaciones de servicio como consumidoras de Energía.
- Estudio de la Eficiencia (η) del intercambio energético.
- Interrelación entre el proceso principal y las operaciones de servicio para el caso de sistemas que intercambian calor:

$$Q_g + h \cdot Q_c = 0$$

- Consumo de portadores energéticos: Cadena de intercambios que se producen para llegar desde el proceso en cuestión, hasta el cálculo del consumo de combustible, electricidad, etcétera. Papel que juega la eficiencia en cada etapa.

2. Apoyo de los análisis de Operaciones Unitarias

- En el estudio de cada operación tecnológica.
- En el estudio de la relación con el consumo energético de la etapa en cuestión.

3. Posibilidad de automatización.

Se han hecho muchos intentos por automatizar este análisis, instrumentándolo en un sistema computacional, pero por la complejidad del mismo solo es posible una de dos opciones:

- Obtener modelos de comportamiento general por equipos que ocupan mucha memoria de máquina y de los cuales solo se usarán casos específicos.
- Obtener un modelo de comportamiento de una planta específica, solo para ella, el cual si se desea utilizar en otros casos debe ser sometido a modificaciones.

Problemas propuestos:

1. Esquematice un Sistema Tecnológico Complejo teniendo en cuenta los aspectos estudiados en este tema:
 - Proceso Principal
 - Operaciones Básicas y Auxiliares
 - Fenómenos físico-químicos que ocurren
2. Trace una estrategia para determinar cuánto se invierte en combustible, para que funcione un intercambiador de calor instalado en la sección de purificación de un central azucarero. Si el STC elegido por Ud. tiene equipos de estas características, haga un análisis similar.

2. BALANCE DE MASA

INTRODUCCIÓN

El Balance Material es la expresión de la Ley de Conservación de la Masa. Realizar un Balance de Masa en un Sistema determinado, implica analizar todas las formas posibles de variación de la masa en un proceso, hecho que puede expresarse matemáticamente de acuerdo con la expresión siguiente:

$$MA = ME - MS + MG - MC$$

donde:

MA: Masa acumulada dentro del sistema

ME: Masa que entra por los límites del sistema

MS: Masa que sale por los límites del sistema

MG: Masa generada por reacción química

MC: Masa consumida por reacción química

Para aplicar adecuadamente esta expresión debe tenerse presente un concepto de gran importancia que en ella se utiliza: **sistema** (discutido en el tema 1).

Basados en esta definición hay que tener especial cuidado al seleccionar un sistema y darse cuenta de las características relativistas de este concepto, ya que en lo que determinado momento tiene categoría de sistema, puede en otro momento ser parte de otro, o sea, ser un subsistema. Un sistema puede ser un equipo, parte de él, un proceso completo, una empresa, etc., y deben tenerse bien definidos sus límites, los cuales pueden ser reales o imaginarios. Los elementos que no pertenecen al sistema, pero interactúan con él se conocen como alrededores. Cualquier otro

elemento entrará en el concepto de “resto del Universo” y no será de interés en el análisis del sistema en cuestión.

Otro aspecto de gran interés a la hora de aplicar el Balance Material a un sistema determinado es conocer si el proceso ocurre en condiciones estacionarias o no. Que un proceso ocurra en condiciones estacionarias implica que sus parámetros no varían con el tiempo y que, por tanto, no existe acumulación.

Los balances pueden ser aplicados a todas las corrientes simultáneamente, sin tener en cuenta la composición de las mismas (Balance Total), o a uno de los componentes del sistema, sin tener en cuenta los demás elementos presentes (Balance Parcial).

PROCESOS DONDE NO OCURRE REACCIÓN QUÍMICA

En la industria existe un sinnúmero de procesos donde no ocurre reacción química. Un proceso de secado, un proceso de separación de dos fases en estado líquido basado en las diferencias de sus puntos de ebullición, un proceso de mezclado sin interacción química entre los componentes, procesos de vaporización y condensación, son ejemplos de procesos sin reacción química que aparecen con frecuencia en la industria.

Al aplicar el Balance General de Masa a un proceso en Estado Estacionario en el cual no ocurre reacción química, puede llegarse a la conclusión siguiente:

$$ME = MS$$

Si el Balance fuera parcial $x_i = m_i / M$, por lo que entonces

$$M_i = x_i \cdot (M)$$

donde:

m_i : masa del componente “i”

M: masa total de dicha corriente

x_i : fracción peso del componente “i” en esa corriente

Dentro de los Balances Parciales hay uno que tiene una importancia extrema, y es el de la Sustancia de Unión o Enlace, conociéndose esta como aquel componente que solo aparece en una de las corrientes de entrada y en una de las de salida. La mayor importancia de este balance es su sencillez al compararlo con el resto de los parciales, ya que solo posee dos términos.

Si no existe reacción química pueden utilizarse indistintamente relaciones molares o de masa, siempre que se mantenga la Consistencia Dimensional de las expresiones.

PROGRAMA DE ANÁLISIS

La solución de un problema aplicando Balance de Masa tiene los pasos siguientes:

1. Selección del sistema a utilizar. Este debe contener la mayor cantidad posible de incógnitas para facilitar el análisis. Deben definirse adecuadamente los límites del sistema y sus alrededores. Debe observarse toda la información con que se cuenta, tanto la referente a las interioridades del sistema como a su relación con los alrededores.

2. Establecimiento del sistema de “n” ecuaciones con “n” incógnitas para hacer soluble el problema. Para esto hay que tener presente las recomendaciones siguientes:

1. La primera ecuación debe contener la mayor cantidad de incógnitas posibles y debe buscarse siempre la sencillez en su planteamiento. Si la incógnita es una composición debe comenzarse por un balance parcial, si es una corriente puede ser indistintamente uno total o parcial.
2. Deben plantearse primero los balances parciales de sustancias de unión, ya que son menos complejos.
3. Si no se conoce el valor de ninguna de las corrientes, una de ellas puede ser tomada de Base de Cálculo.
4. Si el sistema tiene menos ecuaciones que incógnitas, puede cambiarse de sistema y complementar el anterior con un nuevo análisis, con idénticos requisitos.
5. Nunca pueden utilizarse como sistema de ecuaciones el total de las posibles, ya que la suma de los balances parciales coincide con el balance total y el sistema queda anulado. Debe utilizarse siempre una ecuación menos, despreciando siempre que sea posible, la más compleja.

3. Solución del sistema de ecuaciones planteado:

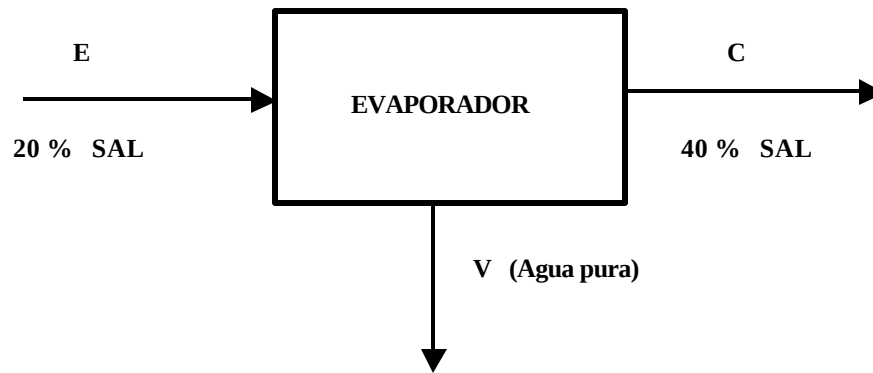
Una vez establecido el sistema de ecuaciones conformado por todos los balances planteados y cualquier otra relación que pueda adicionarse, se pasa a su solución por cualquier vía conocida, de forma manual o auxiliado por computadoras.

Ejemplo 2.1:

Un evaporador concentra una solución salina en agua desde 20 hasta 40 % peso de sal. Determine la relación de agua evaporada/solución alimentada por peso.

Solución:

1er paso: Selección del Sistema de trabajo



donde:

E: Corriente de entrada

C: Corriente de salida (concentrada)

V: Vapor de agua extraído

2^{do} paso: Determinación de la relación V/E

6. Observe que no se conoce ninguna de estas corrientes, una de ellas podrá ser supuesta como Base de Cálculo.
7. Determinación del sistema de ecuaciones: la incógnita a determinar es una relación entre corrientes (V/E), la ecuación más sencilla en estos casos es un Balance Total:

$$E = C + V \quad (1)$$

De las tres ecuaciones de balance de masa posible, solo pueden ser utilizadas dos, si se observa que la sal es sustancia de unión, lo más práctico es plantear su Balance Parcial:

$$0,2 E = 0,4 C \quad (2)$$

8. Hay dos ecuaciones y tres incógnitas, pero una de ellas puede suponerse de base, o poner una variable en función de la otra. **Base: E = 1 kg**

3er paso: Solución del sistema de ecuaciones

$$C = 0,5 \text{ kg} \quad V = 0,5 \text{ kg} \quad (\text{este es también el valor de V/E})$$

Resumen:

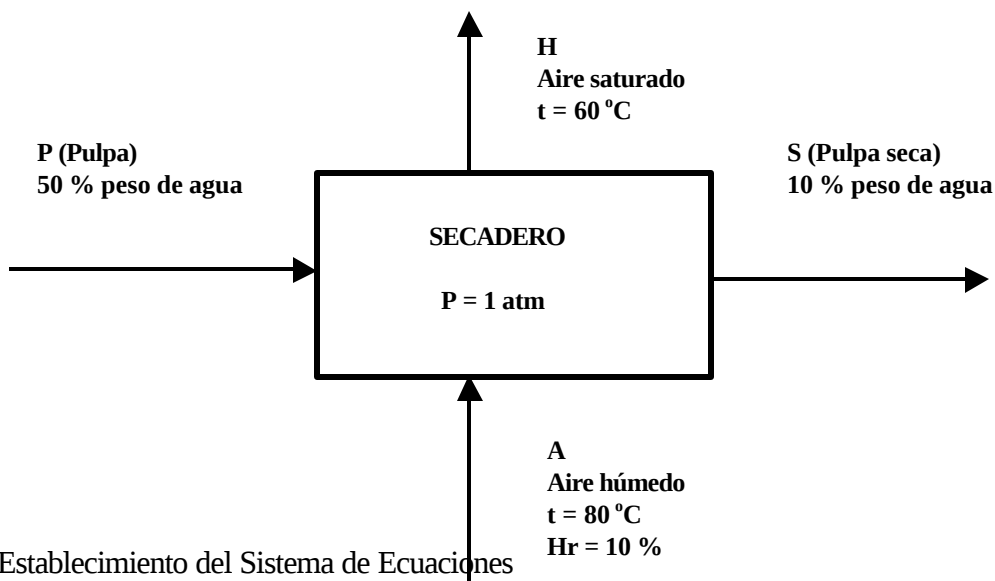
Observe que se ha utilizado la metodología propuesta, a pesar de la sencillez del problema. Se pretende que esta sea utilizada siempre, aunque los pasos no se señalen tan marcadamente.

Ejemplo 2.2

La pulpa para la fabricación de papel tiene 50 % de agua, pero se necesita disminuir esta concentración hasta 10 %. Con tales fines se construye un secadero a través del cual pasa aire, inicialmente con 80 °C y 10 % de humedad relativa. El secadero trabaja a la presión atmosférica y de él el aire sale saturado a 60 °C. Determine la cantidad de aire que hay que pasar por el secadero para procesar 100 kg de pulpa por hora de operación.

Solución:

1er paso: Establecimiento del Sistema de Trabajo



2º paso: Establecimiento del Sistema de Ecuaciones

9. La incógnita es el valor de la corriente “A”
10. No se conoce la composición de las corrientes A y H, pero es posible determinarlas a partir de los datos de temperatura y grado de saturación. Para estos fines es necesario utilizar una Carta (Diagrama) de Humedad y después de las transformaciones pertinentes, obtener:
 - Fracción peso de aire en la corriente A = 0,947
 - Fracción peso de aire en la corriente H = 0,869
11. Tanto la pulpa seca como el aire seco son sustancias de unión, por lo que sus balances parciales serán los más sencillos.
12. Después de analizar estas consideraciones puede pasarse al establecimiento del Sistema de Ecuaciones:

$$\text{Balance total: } P + A = H + S \quad (1)$$

$$\text{Balance de pulpa: } 0,5 P = 0,9 S \quad (2)$$

$$\text{Balance de aire: } 0,947 A = 0,869 H \quad (3)$$

Base de cálculo: $P = 100 \text{ kg.}$

3er paso: Solución del Sistema de Ecuaciones

Existe un sistema de tres ecuaciones, con tres incógnitas, el cual puede resolverse por cualquier método conocido, obteniéndose como resultado final el siguiente:

$$A = 185,16 \text{ kg}$$

Resumen:

Se ha resuelto el problema siguiendo los pasos indicados y combinando estos con conocimientos básicos de ingeniería, como son la determinación de composición de mezclas y la conversión de unas formas a otras. Observe la importancia de utilizar adecuadamente los Sistemas de Unidades y fuentes de datos de propiedades, en este caso la Carta de Humedad.

PROCESOS DONDE OCURREN REACCIONES QUÍMICAS

El estudio del Balance de Masa aplicado a procesos con reacciones químicas se justifica por la frecuencia con que aparecen las reacciones en los procesos industriales. Si se analiza, por ejemplo, la producción de un fertilizante nitrogenado como lo es el nitrato de amonio, pueden observarse las particularidades siguientes:

13. El amoníaco se produce por la reacción del hidrógeno (obtenido de derivados del petróleo) y el nitrógeno (obtenido del aire).
14. Con la reacción de oxidación del amoníaco se obtiene óxido de nitrógeno.
15. El óxido de nitrógeno reacciona con el agua para formar ácido nítrico.
16. El ácido nítrico reacciona con el amoníaco para obtener finalmente el nitrato de amonio.

Esta cadena de reacciones debe ser estudiada para evaluar correctamente la producción de esta fábrica, y esto implica un profundo análisis de Balance de Masa en procesos donde ocurren reacciones químicas.

El primer aspecto a considerar es la realización del Balance Total. Si bien, un análisis de un proceso sin reacción puede indistintamente realizarse en unidades de masa o cantidad de sustancia, el proceso con reacción química está supeditado a las características de la reacción, si se realiza o no en equivalencia de moles a ambos lados de la igualdad. Reacciones con igualdad de moles en reaccionantes y productos, pueden ser analizadas indistintamente en masa o mol, en caso contrario, solo es válido un análisis en unidades de masa.

Para una aplicación consecuente del Balance de Masa parcial a procesos con reacción deben tenerse en cuenta tres aspectos fundamentales: Estequiometría, Sustancia Limitante y Grado de Conversión, los cuales son imprescindibles para la realización de un balance de compuesto y se analizarán a continuación. Si alguno de estos factores se desconoce, no será posible el balance parcial de compuesto y entonces se practicará un balance elemental o de especie química, el cual se basa en la conservación de un elemento en compuestos reaccionantes o productos, con independencia de la proporción en que aparezca en la fórmula de dicho compuesto.

Estequiometría: Relación molar exacta en que ocurren las reacciones.

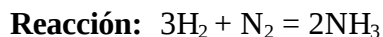
Sustancia Limitante: La alimentación a un proceso puede realizarse en proporción estequiométrica (teórica) o no. Si la relación de alimentación es diferente a la estequiométrica al reactivo que está en menor proporción se le llama sustancia limitante o reactivo limitador.

Grado de Conversión: Debido a las características de cada proceso particular, los reactivos no tienen por que reaccionar totalmente. El Grado de Conversión expresa la verdadera extensión de la reacción, referida al reactivo limitador. Generalmente se expresa en Fracción: mol de sustancia limitante que reacciona/moles de sustancia limitante alimentada, o en por ciento (%) al multiplicar esta fracción por 100.

Ejemplo 2.3

Para formar amoníaco se alimentan a un sistema 28 kg de nitrógeno y 10 kg de hidrógeno. Si existe en el proceso 80 % de Conversión, determine qué cantidad de amoníaco es producida.

Solución:



Para evaluar las relaciones estequiométricas deben convertirse las masas en cantidades de sustancia:

Moles de hidrógeno..... 5 kmol

Moles de nitrógeno..... 1 kmol

A continuación debe determinarse cuál es la Sustancia Limitante: Comparar la relación H_2/N_2 en la alimentación (5/1) con la estequiométrica (3/1). Se observa que si el hidrógeno está en mayor proporción, la limitante es el nitrógeno.

Se analiza el efecto del por ciento de Conversión: solo reacciona el 80 % del nitrógeno alimentado.

El amoníaco que aparece se relaciona directamente con el nitrógeno que reacciona de acuerdo con la relación estequiométrica (2/1):

$$\text{Moles de amoníaco} = (1 \text{ kmol de } N_2) \cdot \left(\frac{80}{100} \right) \cdot \left(\frac{2}{1} \right) = 1,6 \text{ kmol}$$

Resumen:

Al aplicar el Balance de Masa a procesos con reacción deben tenerse en cuenta las consideraciones siguientes:

17. El Balance Total para el Estado Estacionario quedará en la misma forma que para procesos sin reacción. Observe que si no hay variación en la molecularidad del sistema, puede plantearse una expresión equivalente en moles.
18. El Balance Parcial puede plantearse indistintamente en masa o en cantidad de sustancia, pero es más aconsejable plantearlo en esta última debido a las características de la Estequiometría de la reacción.
19. Cobra importancia una forma de balance no discutida hasta el momento: el Balance de un Elemento Químico, el cual implica seguir el trazo de uno de los elementos participantes de acuerdo con sus relaciones en entradas y salidas, sin importar las reacciones en que participe.

COMBUSTIÓN

La combustión es un proceso con reacción donde uno de los reaccionantes, denominado **combustible**, reacciona con oxígeno para liberar gran parte de la energía que contiene, dando como productos finales distintos óxidos, de acuerdo a los elementos que lo componen. Si estos compuestos finales son los de mayor grado de oxidación, la reacción se denomina **combustión completa**.

Por la importancia que tiene la combustión existen definiciones especiales para procesos con reacción, que se aplican a ella con más frecuencia que a otras reacciones menos comunes. A continuación se discutirán algunas de ellas.

Oxígeno teórico: Es el necesario estequiométricamente para quemar todo el combustible. Si el combustible contiene oxígeno, su diferencia con el teórico se denomina oxígeno neto.

Oxígeno en exceso: Es el que sobra de la combustión (supuesta completa y con 100 % de conversión), referida al oxígeno teórico o neto.

Oxígeno alimentado: La suma del teórico (o el neto) con el exceso. El aire (mezcla más común para la alimentación de oxígeno), contiene, además, nitrógeno y otros gases en menor proporción, pero para los efectos prácticos puede ser considerado como una mezcla de 20 % de oxígeno y 80 % de nitrógeno, por mol.

$$\% \text{ de Aire en exceso} = \left(\frac{\text{Aire alimentado} - \text{Aire teorico}}{\text{Aire teorico}} \right) \cdot 100$$

Observe que el **por ciento (%) de aire en exceso** coincide con el **por ciento (%) de oxígeno en exceso**, por mantenerse constante la proporción del oxígeno al nitrógeno.

Para una reacción del tipo: **Combustible + nO₂ = xCO₂ + yH₂O**

$$20. (O_2)_{\text{teórico}} = \text{Combustible Alimentado} \cdot n \left(\frac{O_2}{\text{Combustible}} \right)_{\text{Estequiométrico}}$$

$$21. (O_2)_{\text{Alimentado}} = (O_2)_{\text{teórico}} \cdot \left(1 + \frac{\% \text{ Exceso}}{100} \right)$$

$$22. \text{Aire Alimentado} = (O_2)_{\text{Alimentado}} \cdot \left(\frac{100}{20} \right)$$

$$23. N_2 = (O_2)_{\text{Alimentado}} \cdot \left(\frac{80}{20} \right) = \text{Aire Alimentado} - (O_2)_{\text{Alimentado}}$$

$$24. \text{Si el aire es húmedo: Agua Alimentada} = \text{Aire alimentado} \cdot \text{Humedad}$$

$$\text{Humedad} = \frac{\text{mol de agua}}{\text{mol de aire}}$$

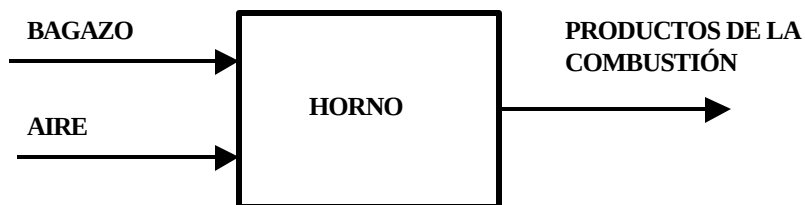
Ejemplo 2.4

El horno de un Generador de Vapor utiliza como combustible bagazo de caña y reacciona con aire húmedo (0,02 mol de agua/mol de aire), el cual es alimentado al 20 % en exceso del requerido. Si la conversión de la reacción es de 100 %, determine la composición de los gases a la salida del horno.

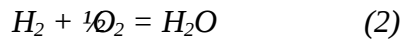
Como dato complementario se ofrece la composición del bagazo, expresada en % peso: C: 24, H₂: 4, O₂: 21 y cenizas: 1.

Solución:

Sistema de trabajo:



Reacciones que ocurren en el horno:



Una vez establecido el sistema de trabajo, con todos los elementos conocidos, es necesario determinar cuál será el objetivo del análisis. En este caso se pide la composición de la corriente de salida, lo que implica determinar cuáles son los compuestos que salen del equipo y en qué proporción. Esta proporción puede expresarse en fracción o en por ciento (%) (mol o masa), pero al existir un por ciento de cenizas y no conocerse su Masa Molar, no queda otra opción que expresarla en por ciento (%) o fracción peso.

Análisis de las corrientes de entrada:

Base de cálculo: Masa de Bagazo = 100 kg

Es necesario para realizar los análisis en moles, convertir las masas a esta dimensión a través de la expresión: $n = m/(\text{masa molar})$, así:

$$n_C = \frac{24}{12} = 2 \text{ kmol}$$

$$n_{H_2} = \frac{4}{2} = 2 \text{ kmol}$$

$$(n_{O_2})_{\text{combustible}} = \frac{21}{32} = 0,7 \text{ kmol}$$

$$n_{H_2O} = \frac{50}{18} = 2,77 \text{ kmol}$$

Cálculo del aire alimentado:

$$(n_{O_2})_{\text{teorico}} = 2 \cdot \left(\frac{1}{2}\right) + 2 \cdot \left(\frac{\frac{1}{2}}{1}\right) = 3 \text{ kmol} \quad (\text{el usado en las reacciones 1 y 2})$$

$$(n_{O_2})_{\text{neto}} = 3 - 0,7 = 2,3 \text{ kmol}$$

$$(n_{O_2})_{\text{alimentado}} = 2,3 \cdot \left(1 + \frac{20}{100}\right) = 2,76 \text{ kmol}$$

$$n_{N_2} = 2,76 \cdot \left(\frac{80}{20}\right) = 11,04 \text{ kmol}$$

$$n_{H_2O} = (11,04 + 2,76) \cdot 0,02 = 0,276 \text{ kmol}$$

Análisis de la corriente de salida:

La corriente de salida está formada por los excesos de la alimentación (solamente el oxígeno, ya que la conversión es de 100 %), los productos de la reacción (agua y monóxido de carbono) y

los inertes a la reacción (nitrógeno y cenizas). Como los tres elementos establecidos para el balance parcial de compuestos (Estequiometría, Sustancia Limitante y Grado de Conversión) son conocidos, es posible establecer el sistema de ecuaciones necesario, basado solamente en Balances de Componentes. Este balance se basa en el Principio de Conservación de la Masa, y puede tabularse de la manera siguiente:

Compuesto	Entrada	+Generados	- Consumidos	= Salida(kmol)
C	2	0	$2 \cdot \frac{100}{100}$	0
H ₂	2	0	$2 \cdot \frac{100}{100}$	0
CO ₂	0	$2 \cdot \frac{1}{1}$	0	2,000
H ₂ O	2,77+0,276	$2 \cdot \frac{1}{1}$	0	5,046
O ₂	0,7+2,76	0	$2 \cdot \left(\frac{1}{1}\right) + 2 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)$	0,460
N ₂	11,04	0	0	11,040

A continuación solo falta convertir los resultados obtenidos a unidades de masa para determinar la composición:

Compuesto	Moles	Masa Molar	Masa	%
CO ₂	2,000	44	88,000	17,47
H ₂ O	5,046	18	90,828	18,03
O ₂	0,460	32	14,720	2,92
N ₂	11,040	28	309,120	61,36
Cenizas	-	-	1,000	0,22
Total			503,72	

Resumen:

Observe cómo a las indicaciones anteriores se suman los análisis propios de un proceso de combustión.

APLICACIÓN A SISTEMAS TECNOLÓGICOS COMPLEJOS

En un Sistema Tecnológico Complejo existen toda una serie de corrientes auxiliares, tales como Reciclos, Desvíos y Purgas que complican sobremanera el análisis de los problemas. Para facilitar la solución de estos problemas es necesario retomar el concepto de Sistema, tal como ya ha sido discutido anteriormente: se limita un sistema tratando de hacerlo lo más sencillo posible y se aplica el balance de masa tal y como ha sido propuesto hasta el momento, teniendo presente ahora que un Punto de Separación o de Mezcla, por sí solos, también pueden constituir un **sistema**. Hay que tener también en cuenta la posición relativa que ocupa un reciclo o un desvío respecto al sistema elegido, ya que pueden ser corrientes internas de este, y por tanto, no ser considerados.

Ejemplo 2.5

El metanol se produce por la reacción $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$. Del CO alimentado al reactor solo se convierte el 15 %, lo que implica la necesidad de reciclar el resto, una vez separado del producto, según el esquema de producción mostrado en la figura a. Para una producción de 93,63 kmol/h, determine:

- Volumen de gas de alimentación
- Volumen de gas que debe ser reciclado

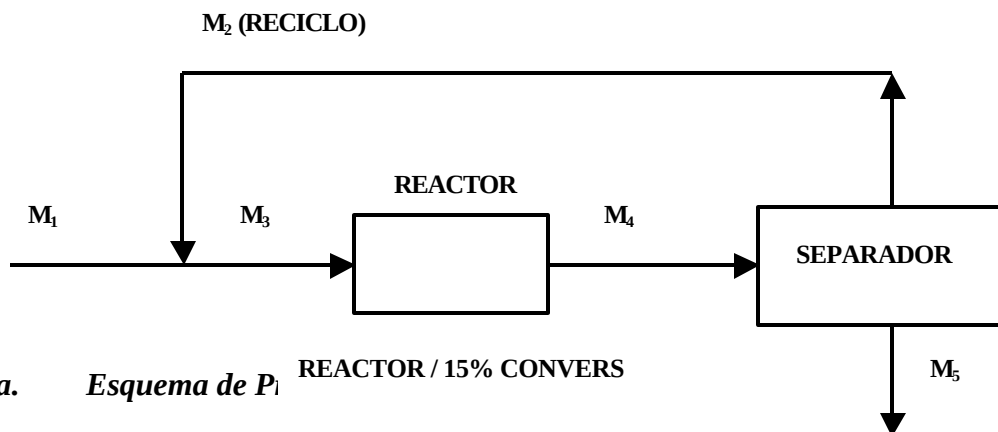


Figura a. Esquema de P_i

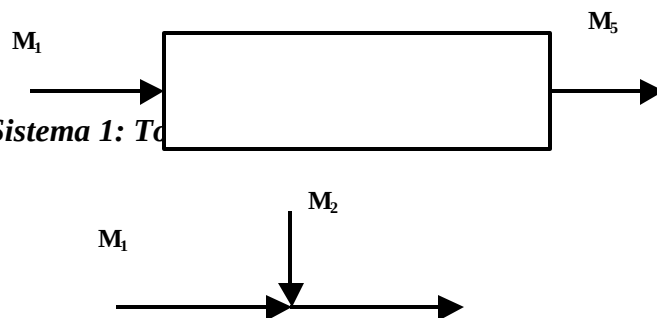


Figura b. Sistema 1: Td

M₃

Figura c. Sistema 2: Punto de Mezcla

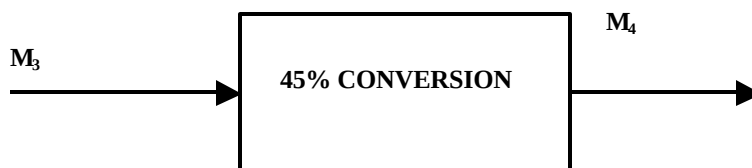


Figura d. Sistema 3: Reactor

Solución:

a) Determinación del volumen de la corriente M₁

Observe que se conoce el dato de producción de metanol, por tanto hay que buscar la forma de relacionar la corriente deseada con el dato conocido. De aquí puede deducirse que una buena opción sería plantear un sistema cuyos límites atravesaran estas dos corrientes, esto implicaría envolver todo el proceso en un lazo. Note como el Reciclo y las demás corrientes son todas internas al sistema elegido y por tanto no se tienen en consideración en este análisis (figura b).

Ahora debe plantearse el Sistema de Ecuaciones, que ofrezca las relaciones necesarias para encontrar el valor de la incógnita. Para estos fines pueden hacerse las observaciones siguientes:

Hay 3 moles a la entrada y uno a la salida según la estequiometría, no puede hacerse el análisis en moles, pero sí puede plantearse que **Masa a la entrada = Masa a la salida**, para esto es necesario transformar los datos a estas unidades lo que es factible, utilizando la Masa Molar del metanol.

$$\text{Masa de } M_1 = \text{Masa de } M_5 = 93,63 \text{ kmol} \cdot 32 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} = 2996,35 \text{ kg}$$

Para obtener el resultado en las unidades pedidas puede considerarse que la corriente gaseosa de entrada tiene comportamiento ideal, determinar su Masa Molar Promedio y operar de la forma siguiente:

$$\text{Masa Molar de } M_1 = 0,6667 \cdot 2 + 0,3333 \cdot 28 = 10,66 \text{ kg/kmol}$$

$$\text{Moles de } M_1 = \left(\frac{2996,35}{10,66} \right) = 281,18 \text{ kmol}$$

$$VM_1 = 281,18 \cdot 22,4 \cdot \left(\frac{1}{300} \right) \cdot \left(\frac{38 + 273}{273} \right) = 23,89 \text{ m}^3$$

A esta respuesta pudo haberse arribado por otra vía que es importante analizar: En el mismo Sistema existe una relación que puede establecerse y es el **Balance de uno de los elementos químicos** que entran en juego en la reacción. Puede tomarse cualquiera de ellos, pero se ejemplificará con el carbono:

25. Entra un átomo de carbono cada vez que entra al sistema un mol de monóxido, o sea entran $0,3333 \cdot M_1$ mol de C

26. Sale un átomo de C cada vez que sale un mol de metanol en M_5

$$\text{Balance de C: } 0,3333 \cdot M_1 = M_5 = 93,63 \text{ kmol}$$

$$\text{de donde: } M_1 = 281,18 \text{ kmol}$$

b) Determinación de la corriente de Reciclo:

Ahora hace falta utilizar un Sistema donde aparezca la corriente M_2 , cortada por sus límites. Este **Sistema** puede ser el **Punto de Mezcla** que existe a la entrada del proceso (figura c).

$$\text{Aquí puede plantearse un Balance Total: } M_2 + M_1 = M_3 \quad (1)$$

Si se observa que todas las corrientes tienen la misma composición, se comprenderá que no tiene sentido plantear más balances en este Sistema, lo que implica cambiar de sistema para completar el Juego de Ecuaciones deseado. Se conoce M_1 , entonces debe buscarse el valor de M_3 por otra vía y esta vía bien puede ser el análisis en el **Sistema** representado por el **Reactor** (figura d).

Un análisis en este nuevo sistema lleva a la conclusión de que deben plantearse balances en un equipo dentro del cual ocurre una reacción química. Esto pudiera ser un balance parcial que arroje el valor de la incógnita en cuestión. Aquí se conoce el valor del metanol a la salida y al realizar este balance aparece como incógnita la corriente de entrada M_3 .

$$\text{Balance parcial de metanol: Moles Generados = Moles a la salida}$$

$$\text{Moles Generados} = 0,15 \cdot (0,3333 \cdot M_3) \cdot \left(\frac{1}{1} \right) = 96,63$$

$$\text{de donde..... } M_3 = 1874,59 \text{ kmol}$$

$$\text{Sustituyendo en la ecuación 1: } M_2 = 1593,41 \text{ kmol}$$

Considerando que esta corriente tiene comportamiento ideal:

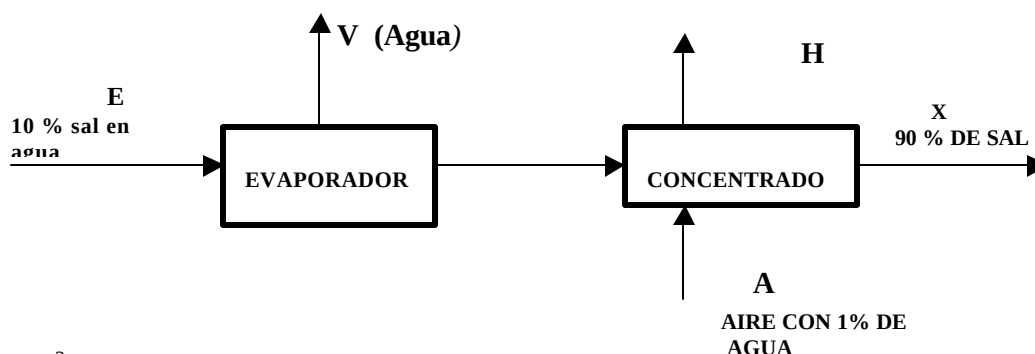
$$VM_2 = 1593,41 \cdot 22,4 \cdot \left(\frac{1}{300} \right) \cdot \left(\frac{14,6 + 273}{273} \right) = 135,42 \text{ m}^3$$

Resumen:

27. Observe la importancia que tiene la selección del Sistema de Trabajo de acuerdo con los requerimientos de la solución, así como sus alrededores e interrelaciones. Note que por la vía de la aplicación clásica de los balances es importante reconocer cuándo un sistema no puede ofrecer más información y cuándo es necesario complementar los análisis buscando la información en varios sistemas simultáneamente.
28. Observe cómo en la solución de un problema en un Sistema Tecnológico Complejo deben conjugarse todos los conocimientos de Balance de Masa, y cómo se aplican simultáneamente Balances Totales y Parciales, tanto de compuestos como de elementos.

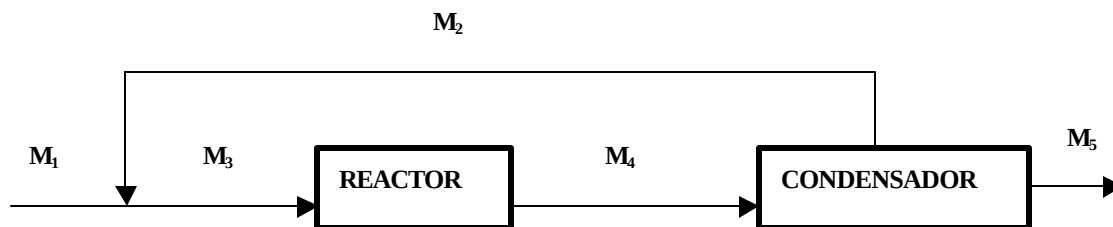
PROBLEMAS PROPUESTOS

1. Para el sistema de concentración mostrado que opera en estado estacionario, determine la cantidad de aire que debe pasar por el concentrador (A), cada vez que entran al evaporador 500 kg. (E).



2. 1 000 m³ de NO₂ gaseoso reaccionan con agua para formar ácido nítrico. $\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = 2\text{HNO}_3 (\text{sol}) + \text{NO} (\text{g})$, a presión atmosférica y temperatura de 90 °C. Determinar el flujo volumétrico de agua ($\rho = 1\,000 \text{ kg/m}^3$) que hay que alimentar para que el ácido salga en solución acuosa al 40 % peso.
3. Según la reacción de combustión del metano se queman 32 kg/h de CH₄ con aire seco al 40 % en exceso y conversión de 80 %. Determine la composición de los gases a la salida del horno.
4. El etileno (C₂H₄) se hidrata hasta alcohol etílico de acuerdo con el diagrama mostrado, ocurriendo en el reactor la reacción siguiente: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. La corriente de salida del reactor entra a un condensador que devuelve etileno puro a la entrada del proceso. La relación molar agua/etileno a la entrada del reactor se mantiene en 0,6 y la conversión en el mismo es de 42 %. Determine la relación de reciclo (M_2/M_1), la composición de la corriente de alimentación

(M_1) y la composición de la corriente de producto (M_5). Si para la misma corriente de entrada existen 0,2 % de sustancias inertes a la reacción, determine el flujo de una purga practicada en el reciclo para que en él la composición de inertes no sobrepase el valor de 1,5 %.



4. Al esquema del ejemplo 2.5, se añade una corriente de purga (M_6) en el reciclo (M_2), debido a que la alimentación (M_1) contiene 0,1 % de impurezas inertes a la reacción, además de 66,6 % de H_2 y 33,3 % de CO y el reciclo no debe admitir más de 1 % de inertes. ¿Que valor debe tener el flujo de esta corriente de purga?

5. Realice el Balance de Masa al STC elegido por Ud. en el tema 1, determinando la magnitud de todas las corrientes y composiciones a partir de una alimentación conocida.

3. BALANCE DE ENERGÍA

INTRODUCCIÓN

La Energía es una propiedad intrínseca de la Materia, es la expresión del movimiento de la Materia y al igual que ella es indestructible. Se manifiesta en infinitud de formas, de acuerdo con el tipo de movimiento al que está asociada, aunque para su estudio desde el punto de vista técnico se divide en dos grandes grupos: la energía que puede acumularse dentro del sistema y la energía en tránsito.

La **energía acumulable** dentro del sistema, puede dar fe del estado de este. Generalmente sus valores no se dan en forma absoluta, sino que se determinan respecto a un Estado de Referencia. Las principales forma de su manifestación son:

Energía Potencial: Asociada a una fuerza, que sobre el sistema, ejerce un campo gravitatorio o una deformación elástica.

Energía Cinética: Es la que posee un sistema producto de la velocidad relativa a los alrededores.

Energía Interna: Es la observación macroscópica de una serie de efectos moleculares tales como la energía cinética con que se mueven los átomos y moléculas en su rotación y traslación, las energías de vibración, etcétera. El parámetro principal para su determinación es la **temperatura** del sistema y generalmente lo que se mide es su cambio entre dos estados, dada la dificultad de encontrar un valor absoluto y la necesidad de tomar estados de referencia. Se determina como función de la Capacidad Calorífica a volumen constante.

Entalpía: No es en sí una forma de la energía, sino una suma de estas. Se utiliza para caracterizar procesos a flujo o sistemas abiertos, donde la energía interna no es suficiente para su evaluación y se conforma como la suma de esta con el Trabajo de Flujo (energía consumida o liberada en la entrada y salida de los materiales del sistema). Su variación se determina de acuerdo con el tipo de proceso en función de la Capacidad Calorífica a presión constante, el Calor Latente, o las Características reaccionantes del sistema para procesos con reacción química.

Por su parte, las formas de **Energía en tránsito** se asocian a un proceso y en ningún momento pueden tomarse como representativas del estado de un sistema. Las formas más comunes son el calor y el trabajo.

Trabajo: Energía transferida entre el sistema y los alrededores producto de un vector fuerza actuando a través de un vector desplazamiento. Es un efecto puramente mecánico, que para un sistema termodinámico puede determinarse en función de las relaciones presión-volumen.

Calor: Parte de la Energía que se transfiere a través de los límites del sistema, producto de una diferencia de temperatura entre este y sus alrededores. Su valor se determina de acuerdo con el proceso realizado a través de la aplicación de la Primera Ley de la Termodinámica.

BALANCE DE ENERGÍA

La expresión que rige el análisis energético, y que no es más que la conocida Primera Ley de la Termodinámica, puede representarse en su forma más general como una correlación similar a la utilizada para el Balance de Masa:

$$EA = EE - ES + EG - EC \quad (3.1)$$

donde:

EA: Energía acumulada

EE: Energía de las corrientes de entrada

ES: Energía de las corrientes de salida

EG: Energía generada por reacción

EC: Energía consumida por reacción

Para llegar a una expresión que permita su utilización práctica, deben tenerse en cuenta los aspectos siguientes:

- La Energía acumulable puede ser Cinética (K), Potencial (P) o Interna (U). Está en función de la masa (m) al comienzo y final del proceso, por lo que está directamente relacionada al tiempo.
- En los términos de entrada y salida, deben considerarse tanto las formas que entran con la masa (K, P, U), como las formas de energía en tránsito (Q y W).
- Si el sistema es abierto existirá Trabajo de Flujo a la entrada y salida.
- Puede ocurrir una reacción química que provoque un cambio de Entalpía del sistema.
- Hay que establecer **convenios** para las formas de energía que no dependen de la masa:

Calor: se considera positivo en el Balance, lo que indica que el sistema absorbe calor.

Trabajo: Se considera negativo en el Balance, lo que indica que se realiza trabajo sobre el sistema.

Calor de Reacción: se considera negativo, lo que indica que se supone que la reacción es exotérmica.

- La Energía Acumulada, propia de Estado no Estacionario, se representa por ΔE , y el operador indica diferencia entre comienzo y fin del análisis.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, el **Balance de Energía** quedará de la siguiente forma:

$$DE (f = (\text{tiempo})) = - D((h + p + k) \cdot m) + Q - W - DH_r \quad (3.2)$$

Esta expresión general del Balance de Energía se aplica a cada situación específica, dependiendo de las características del **sistema** y **del proceso** que se realiza. En este caso **m**, **Q**, **W**, etc. representan flujos. A continuación se analizan algunos ejemplos de aplicación:

1. Procesos en estado estacionario en los que no ocurre reacción química:

$$Q - W = D((h + k + p) \cdot m) \quad (3.3)$$

2. Proceso a volumen constante con K y P despreciables:

$$Q - W = DU \quad (3.4)$$

3. Calentamiento de un sistema en estado estacionario:

$$Q = DH \quad (3.5)$$

4. Procesos con reacción en estado estacionario:

$$Q = DH_r \quad (3.6)$$

SISTEMAS QUE SE RELACIONAN INTERCAMBIANDO CALOR

Para dos sistemas que se relacionen a través del intercambio de calor se establece una relación especial de acuerdo con este término, la cual puede plantearse de la manera siguiente:

$$Q \text{ (Ganado)} + Q \text{ (Cedido)} = 0 \quad (3.7)$$

Al existir pérdidas caloríficas esta relación es modificada incluyendo el término que determina la Eficiencia del proceso, como una fracción del calor cedido. Si el valor de la pérdida es conocido, puede sumarse a la expresión general.

$$Q \text{ (Ganado)} + hQ \text{ (Cedido)} = 0 \quad (3.8)$$

Es importante señalar que la determinación de cada uno de estos valores se hace aplicando la Primera Ley de la Termodinámica a cada sistema interactuante.

PROCESOS SIN REACCIÓN

Sean cuales fueren las condiciones, siempre un proceso sin reacción se puede simplificar para su análisis en procesos de **calentamiento o enfriamiento** y procesos donde ocurren **cambios de fase**, o suma de estos. Esto implica que para realizar los análisis energéticos de los mismos es necesario buscar información de Capacidades Caloríficas (cp) o de Calores Latentes (λ), y esto es suficiente. De acuerdo con la precisión con que se trabaje, será la calidad de los resultados, lo que implica que debe evaluarse acertadamente si estos términos varían con las características del proceso o pueden considerarse constantes durante el mismo.

Procesos de calentamiento:

$$Dh = \int_{T_1}^{T_2} cpdT \quad (3.9)$$

Procesos con Cambios de Fase:

$$Dh = l \quad (3.10)$$

Los valores de calores latentes y capacidades caloríficas para muchos compuestos comunes se encuentran en diversas fuentes de información (**Tablas Críticas Internacionales, Manual del Ingeniero Químico** de Perry y otros). En el apéndice de este texto aparece un estudio con valores de estas propiedades para ser utilizados en la Industria de Alimentos, ya que su obtención se dificulta en la literatura común.

PROCESOS DONDE OCURREN REACCIONES QUÍMICAS

Para aplicar el Balance de Energía a procesos donde ocurren reacciones químicas, debe tenerse información acerca de los Calores de Reacción (**SDH_r**), lo que implica conocer de forma elemental Calores de Formación o Combustión (generalmente en condiciones de referencia, $t = 25^\circ\text{C}$ y $P = 1 \text{ atm}$), u otros reportados en la literatura específica, y a partir de este conocimiento aplicar consecuentemente las Leyes de la Termoquímica. Un aspecto de gran importancia para este análisis es el conocimiento de la afectación que sobre el Calor de Reacción tienen la Temperatura y la Presión y la correcta evaluación de este efecto. Generalmente, el efecto de la presión puede despreciarse, por su poca incidencia, pero el efecto de la temperatura sí es considerable y su determinación implica la aplicación de técnicas basadas en la asunción de Caminos Termodinámica sustentados en el carácter de Función de Estado de la Entalpía.

Un aspecto importante de la evaluación de estos procesos es el conocimiento de las condiciones en que se realiza la reacción, o sea, si el proceso es isotérmico, adiabático o se realiza en una condición intermedia, ya que esta situación determina las formas concretas que toma la Primera Ley de la Termodinámica en cada caso.

A partir de la expresión general del Balance de Energía para procesos con reacción ($Q = DH_R$), el efecto de la temperatura puede ser evaluado auxiliándose de la expresión siguiente:

$$DH_R = Sn_r \cdot Dh_r + (SDH_r)^0 + Sn_p \cdot Dh_p \quad (3.11)$$

donde:

$Sn_r Dh_r$: Variación de entalpía de los reaccionantes.

$(SDH_r)^0$: Suma del calor de cada reacción a $T = 298 \text{ K}$ ($t = 25^\circ\text{C}$).

$Sn_p Dh_p$: Variación de Entalpía de los Productos.

n_r : Moles de cada compuesto a la entrada del reactor.

n_p : Moles de cada compuesto a la salida del reactor.

Para el caso de reacciones adiabáticas, el calor evolucionado es conocido (cero), la incógnita será, en esta situación, la temperatura de salida de los productos que se conoce como Temperatura de Reacción Adiabática (temperatura de llama en el caso de la combustión).

BALANCES DE MASA Y ENERGÍA COMBINADOS

Es factible, en ocasiones, enfrentar el análisis de un sistema con la aplicación solo de un Balance de Masa. Por otra parte, en otras ocasiones el Balance de Masa ha sido resuelto y solo basta aplicar un Balance de Energía. Es muy frecuente que en un análisis haya que aplicar simultáneamente Balances de Masa y Energía de forma que se complementen. Para estas situaciones hay que retomar el Programa de Análisis discutido en el Tema de Balance de Masa y universalizar su uso, teniendo presente que los principios básicos se mantienen, pero ahora pueden entrar en juego los análisis energéticos.

Los aspectos fundamentales a tener en cuenta para el Programa de Análisis son:

1. La primera ecuación debe contener la mayor cantidad de incógnitas posible. Esta ecuación puede ser un Balance de Energía, o un análisis energético entre dos sistemas interactuantes, o como ya se había previsto un Balance de Masa total o parcial.
2. Deben tenerse presente todos los aspectos conocidos referidos a la estructuración del sistema de ecuaciones, donde se resaltan los siguientes:
 - No utilizar nunca todos los Balances de Masa.
 - Posibilidad de suponer una Base de Cálculo.
 - Utilizar ecuaciones complementarias, de otras relaciones.
 - Cambiar de Sistema de Trabajo para complementar el análisis.

Ejemplo 3.1:

Análisis de un horno de cal:

Se acomete el análisis de funcionamiento de un Horno de cal, el cual tiene como objetivo la obtención de óxido de calcio a partir de mineral rico en carbonato de calcio. Se presenta un esquema donde se señalan las zonas en que ocurren las diferentes etapas del proceso, lo que puede interpretarse como un modelo del mismo. Se desea trazar una estrategia para determinar la masa de combustible necesaria para cumplir los requerimientos del proceso.

Estrategia de solución del problema:

Se trabaja sobre una Base de Cálculo, que representa una carga del equipo para un tiempo determinado. Como es de suponer son necesarios datos de esta alimentación, tales como la humedad y densidad del mineral. Una vez definidos estos aspectos se traza una estrategia de trabajo, que lleve desde los datos conocidos hasta la respuesta, pasando por aquellas propiedades que deben ser determinados a partir de la literatura especializada. Haciendo un análisis de todo el problema puede concluirse que la cantidad de combustible necesaria para el proceso será aquella que en su combustión desprenda toda la cantidad de calor requerida para la operación en cada etapa o zona del horno, individualmente.

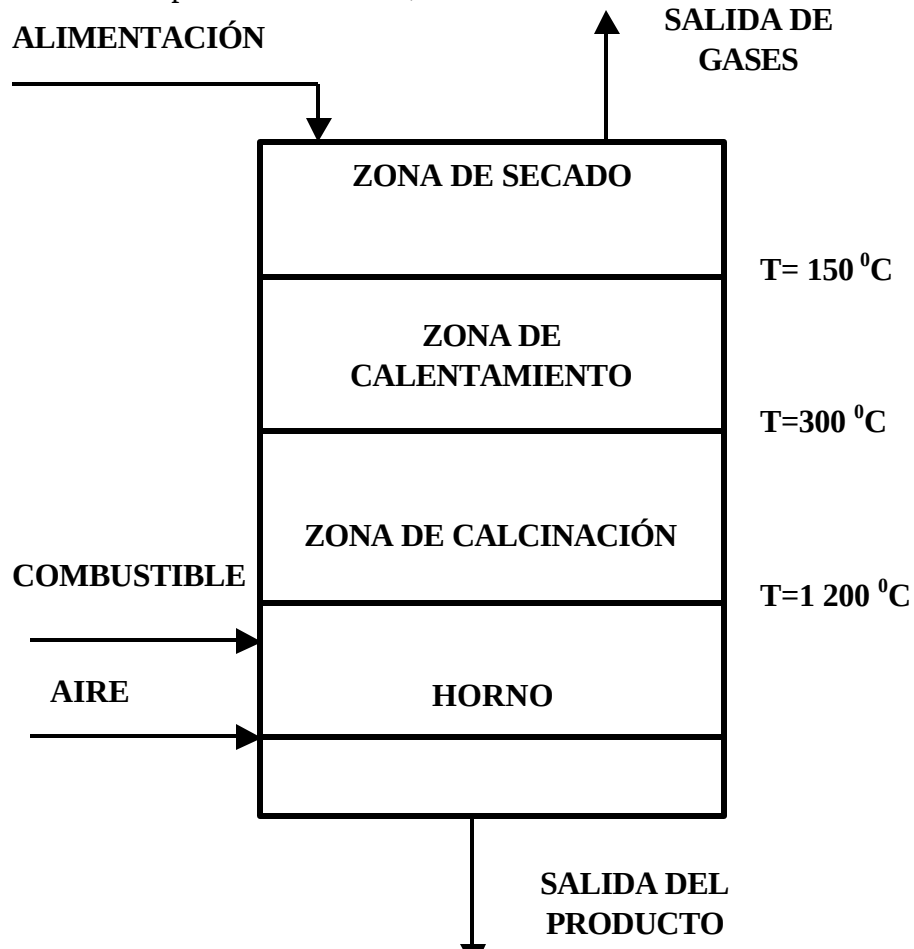


Figura 3.1. Esquema del Ejemplo 3.1 (Horno de cal)

Cálculo del Calor necesario en la Zona de Secado:

Este término energético está compuesto por los índices siguientes:

- Calor para calentar el sólido de 25 a 150 °C.
- Calor para calentar el agua de 25 a 100 °C.
- Calor para evaporar el agua.

Los términos de calentamiento se resuelven según la expresión:

$$Q = m_i \cdot C_{p_i} \cdot (T_f - T_i)$$

Hacen falta las capacidades caloríficas del sólido y el agua líquida

El término de evaporación se determina según:

$$Q = m \cdot l$$

Hace falta **l** (Calor latente del agua)

Cálculo del Calor necesario en la Zona de Calentamiento:

Este término está compuesto por el calor necesario para calentar el sólido:

$$Q = m \cdot C_p \cdot (T_f - T_i)$$

Hace falta el C_p del sólido

Cálculo del calor necesario en la Zona de Calcinación:

Este término es un Calor de Reacción, el cual puede ser determinado, por un Camino Termodinámico que se establece entre las condiciones iniciales y final de la reacción:

$$Q = \Delta H = \sum \Delta H_r + (\Delta H_r)^0 + \sum \Delta H_p$$

Para resolver cada uno de estos términos, es necesario practicar un Balance de Masa, en el proceso de reacción que no es más que la Calcinación:



Una vez realizado el Balance de Masa, debe pasarse a la determinación individual de cada término del Balance de Energía:

- ΔH_r : Llevar reaccionantes hasta la Temperatura de referencia (se necesita el C_p del CaCO_3)
- $(\Delta H_r)^0$: Reacción a 25 °C (se necesita el Calor de Reacción)
- ΔH_p : Llevar productos hasta $t = 1200$ °C (se necesitan los C_p de los productos de la combustión)

Una vez concluidos estos cálculos, ya se tienen todos los componentes del calor necesario en el proceso y se suman para obtener el valor total:

$$Q_{\text{total}} = Q_{\text{secado}} + Q_{\text{calentamiento}} + Q_{\text{calcinación}}$$

Cálculo del calor que debe ceder el combustible:

$$(Q_{\text{total}})_g + h \cdot (Q_{\text{combustible}})_c = 0$$

Si se supone que $h = 100 \%$, esto implica que: $Q_g = -Q_c$

Balance de Energía en los quemadores de combustible:

$$Q_c = m_c \cdot (-PC)$$

donde:

PC: es la Potencia Calorífica del Combustible)

(Al conocer Q_c y PC el valor de la *masa de combustible* (m_c) es fácilmente determinable).

Resumen:

El método expuesto resume como en la solución de un problema es necesario combinar el uso de los Balances de Masa y Energía, lo que implica además la determinación de datos a partir de experimentos de laboratorio y la determinación de propiedades a partir de la literatura especializada.

Ejemplo 3.2

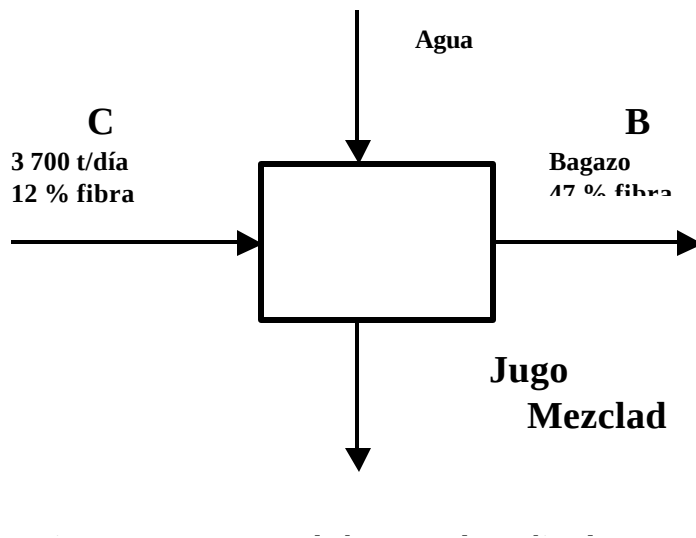
Se necesita construir una casa que almacene el bagazo sobrante en un central azucarero y que será recogido con una frecuencia óptima para minimizar todos los costos, para transportarlo a una fábrica de tableros cercana. Esta primera etapa del análisis implica encontrar la función objetivo, que no es más que la capacidad de la casa en función del tiempo. Determinéla, si para el central se conocen los siguientes datos:

- Caña molida: 3 700 t/día
- % de fibra en caña: 12
- % de fibra en bagazo: 47
- Humedad del bagazo: 50 %
- Potencia Calorífica de bagazo (kJ/kg): $17\,807 - 20\,321 \cdot (\text{Humedad})$
- Necesidad de vapor en el central: 400 kg/t caña
- Eficiencia del Generador de vapor: 56 %
- Presión de trabajo de la caldera: 1,1 Mpa
- La caldera recibe agua saturada y entrega vapor saturado.

Solución:

- Se trazará primeramente una estrategia de solución, cuyos pasos serán:
- Cálculo de la capacidad de la casa: Capacidad = bagazo sobrante
- Cálculo del bagazo sobrante: Bagazo producido - bagazo consumido
- Bagazo producido: Análisis en la etapa de molienda
- Bagazo consumido: Análisis en la etapa de generación de vapor

Cálculo del bagazo producido (B):



Base: 1 día de trabajo: C = 3 700 t

Balance de fibra (sustancia de unión): $0,12(3\ 700) = 0,47B$

$$B = 944,7\ t$$

Cálculo del bagazo consumido en el horno (B_1):

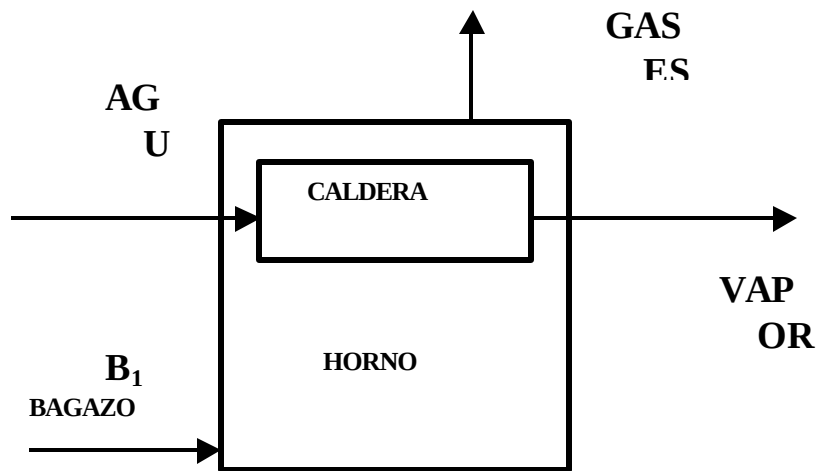


Figura 3.3. Esquema de la etapa de Generación de Vapor

$$\text{Balance energético: } (Qg)_{\text{agua}} + h_{GV}(Qc)_{\text{Bagazo}} = 0$$

Datos para el Balance Energético:

$$\lambda_{(1,1 \text{ Mpa})} = 2\,000,4 \text{ kJ/kg (según Tablas de Vapor)}$$

$$PC_{B1} = 17\,807 - 20\,321(0,50) = 7\,646,5 \text{ kJ/kg}$$

$$Qc = B_1 \cdot PC_{B1} = -7\,646,5 \cdot 1\,000 (B_1) \quad [B_1] = t$$

$$Qg = m \cdot \lambda_{(1,1 \text{ Mpa})} = (4\,000 \text{ kg/t caña} \cdot 3\,700 \text{ t caña}) \cdot 2\,000,4 \text{ kJ/kg}$$

$$Qg = 2,96 \cdot 10^9 \text{ kJ/kg}$$

Sustituyendo en la Ecuación del Intercambio:

$$2,96 \cdot 10^9 - 0,56 \cdot 7,64 \cdot 10^6 \cdot B_1 = 0$$

$$B_1 = 691,84 \text{ t}$$

Cálculo del bagazo sobrante (B_s):

$$B_s = B - B_1 = 944,7 - 691,84$$

$$B_s = 252,9 \text{ t}$$

Diseño de la casa de bagazo:

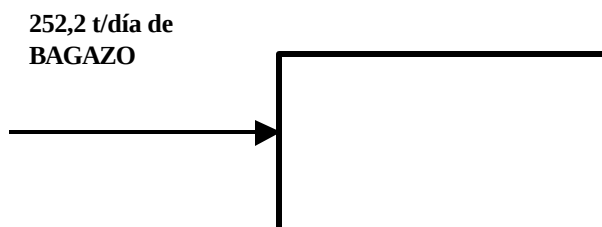


Figura 3.4. Esquema de la Casa de Bagazo

Es un Sistema en **Estado no Estacionario**, por lo que del Balance Total de Masa:

$$\text{Acumulación} = \text{Entrada} - \text{Salida} + \text{Generación} - \text{Consumo}$$

donde:

$$\text{Generación} = \text{Consumo} = \text{Salida} = 0$$

$$\text{Entrada} = 252,9$$

$$\text{Acumulación} = \frac{dM}{dt}$$

Sustituyendo en la ecuación del Balance:

$$\frac{dM}{dt} = 252,9$$

Solución para una capacidad “M” desconocida:

$$\int_0^M dM = \int_0^t 259,9 dt$$

Integrando la ecuación entre los límites planteados:

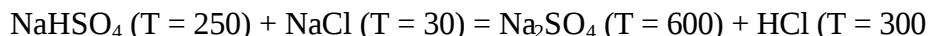
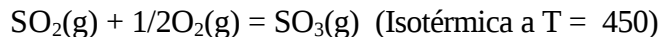
$$M = 252,9 \cdot t$$

Resumen:

Compare los pasos que se siguieron con la estrategia de solución que se trazó originalmente y observará que puede ser considerada como una metodología de solución para otras situaciones similares. Queda demostrado que en ocasiones deben combinarse las técnicas de Balances de Masa y Energía en la solución de problemas y entonces es necesario aplicar todos los conocimientos al respecto.

PROBLEMAS PROPUESTOS

1. Determine el calor de las siguientes reacciones en las condiciones especificadas, con la temperatura expresada en °C:



2. Un generador de vapor consume como combustible fuel oil (Potencia Calorífica = 43064 kJ/kg). En la caldera el agua entra a 50 °C y sale como vapor saturado a 120 °C ($\lambda = 130$ kJ/kg). Determine el combustible necesario para producir 1 kg de vapor si las pérdidas caloríficas se estiman en 20 %.

3. Resuelva el problema anterior si el combustible que se utiliza es bagazo (PC = 8 360 kJ/kg). Realice una comparación económica si el fuel oil cuesta \$130/t y el bagazo \$7/t, y el grado de conversión del bagazo es de 90 %.

4. Un evaporador en un central azucarero recibe jugo claro con 14 % de azúcar y lo entrega con 30 % de dicho compuesto. La temperatura a la entrada es de 60 °C y es posible despreciar la elevación del punto de ebullición, conociendo que la presión de trabajo es una atmósfera. El vapor de servicio se alimenta a presión de 1,5 atmósferas en condiciones de saturación y el agua condensada sale saturada. Las pérdidas energéticas se estiman en 8 %. Proponga un modelo para la evaluación del vapor consumido en función de la corriente de alimentación y señale qué propiedades deben ser evaluadas a partir de informaciones especializadas.

5. Monóxido de carbono se quema a presión atmosférica y temperatura de 200 °C con aire seco a 500 °C que se alimenta a 90 % en exceso del requerido. Los productos de la combustión salen del equipo a 1 000 °C. Determine el calor desprendido en la cámara de reacción, suponiendo la combustión completa del CO. Determine la temperatura de llama, para el caso que la cámara de combustión trabaje en condiciones adiabáticas. Reanalice el problema para el caso que el aire tenga 0,01 moles de agua/moles de aire seco y la conversión sea de 95 %.

6. Para el esquema de producción de amoníaco representado en la figura 1.2, se conocen los datos siguientes:

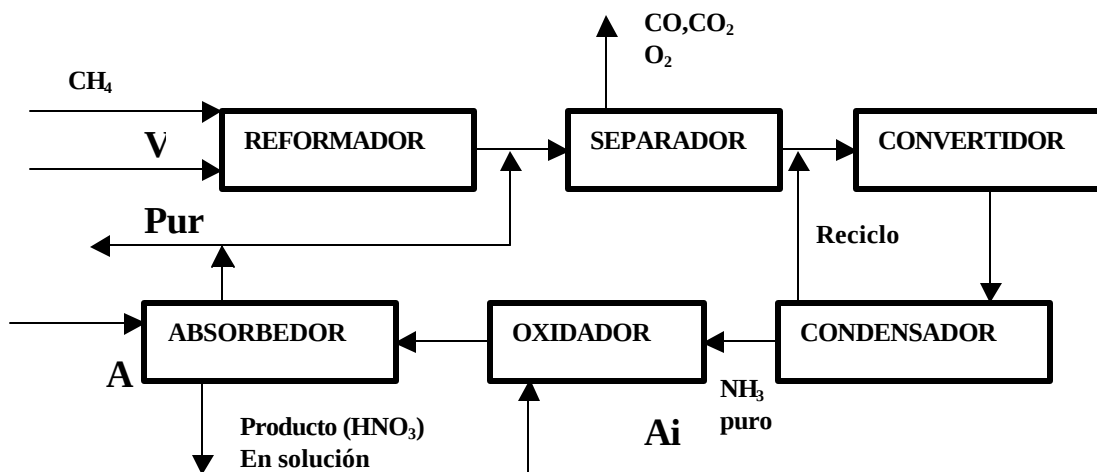
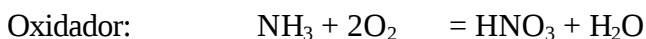
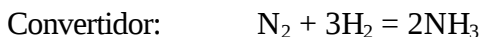
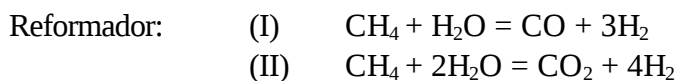
- Producción de NH_3 : 20 t
- Presión en el equipo 1: atmosférica
- Por ciento (%) de conversión en el equipo 2: 70
- Contenido de NH_3 a la entrada de equipo 2: 5 %
- Temperatura de entrada al reactor (2): 25 °C
- Temperatura a la salida del reactor: 300 °C
- Temperatura del agua al entrar al equipo 3: 20 °C
- Temperatura del agua al salir de 3: 50 °C

- Temperatura de la mezcla gaseosa al salir de 3: 140 °C
- Por ciento (%) de separación de NH₃ en 4: 80
- Por ciento (%) de inertes (CH₄) en la alimentación (G): 2
- Por ciento (%) de inertes en la purga: 5
- Los gases se alimentan en proporción estequiométrica

Determine:

- Cantidad de mezcla gaseosa alimentada (G).
 - Composición de la corriente de salida del reactor.
 - Cantidad de agua necesaria para extraer el calor generado por la reacción auxiliado del equipo 1.
7. Se desean producir 400 kg/h de una solución al 63 % de HNO₃ en agua, de acuerdo al diagrama de producción mostrado. El 95 % de la alimentación de metano hace la segunda reacción y solo 5 % la primera. El NH₃ sale puro del condensador y se oxida completamente a ácido nítrico con una cantidad de aire tal que garantice la proporción H₂/N₂ para la reacción. Determine la cantidad de calor que hay que entregar o extraer en el reformador si como una aproximación se asume que el CH₄ entra a 25 °C, el vapor de agua a 150 °C y los productos salen del reformador a 25 °C.

Reacciones que ocurren en todo el proceso:



8. Revise el STC elegido por Ud. en el tema 1 y efectúe los Balances de Energía necesarios para completar los análisis necesarios del mismo. Cerciórese de que puede evaluar las propiedades físico-químicas necesarias a partir de diversas fuentes de datos.

4. BIOPROCESOS

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la Ingeniería Química necesita de herramientas que permitan analizar tanto los procesos clásicos de la Industria Química, como los que empiezan a mostrar mayor auge referidos a la Bioquímica, la Biotecnología y otros relacionados a la esfera de lo que ha dado en llamarse **bioprocesos**.

Es muy común encontrar información acerca de todos los elementos relacionados con la aplicación de los Balances de Masa y Energía a procesos de la Industria Química, principalmente en lo referido a la estequiometría de las reacciones, la estimación y cálculo de propiedades y el análisis del comportamiento energético. Existen textos completos dedicados a estos fines que están avalados por científicos de reconocido prestigio en la esfera de la Ingeniería Química, pero se dificulta en extremo la información acerca del comportamiento de los bioprocesos, aunque en los últimos tiempos han aparecido en la literatura científica algunas informaciones al respecto.

Este tema pretende integrar algunos elementos relacionados con la ocurrencia de bioprocesos y que pueden dar luz respecto a la aplicación de conceptos estequiométricos y energéticos al estudio de los procesos en los que intervienen microorganismos, con el fin de aumentar su población o de obtener algún producto de interés como resultado del mismo.

ESTEQUIOMETRÍA DEL CRECIMIENTO DE LAS CÉLULAS Y LA FORMACIÓN DE PRODUCTOS

El crecimiento de las células, además de un proceso exquisito y complejo, obedece a las leyes de conservación de la masa. Átomos de **C, H, O, N** y otros elementos de vida son reorganizados en el proceso metabólico de la célula, pero las cantidades de cada uno de estos elementos incorporados al material celular son iguales a las cantidades de los mismos removidas del entorno. Además, las cantidades de algunos productos metabólicos formados o las cantidades de calor evolucionadas por el crecimiento celular son de hecho proporcionales a la cantidad de sustrato consumida o a la formación de otros productos tales como el CO_2 . Las técnicas del Balance Material se apoyan tanto en relaciones estequiométricas rigurosas, como en relaciones empíricas aproximadas, basadas en consideraciones propias de los bioprocesos.

ESTEQUIOMETRÍA DEL CRECIMIENTO: FORMULACIÓN DEL MEDIO Y FACTORES DE RENDIMIENTO

El crecimiento de las células involucra consumo de sustrato, el cual suministra la energía y las materias primas requeridas para la síntesis de material celular adicional. Visto en términos estrictamente macroscópicos, este proceso requiere que el entorno de las células contenga los elementos necesarios para formar el material celular adicional y la energía libre del sustrato consumido debe ser mayor que la energía libre de las células y los productos metabólicos formados.

Además, los compuestos suministrados como nutrientes deben ser compatibles con la maquinaria enzimática disponible de las células para el catabolismo y la biosíntesis. El punto de vista macroscópico hace ver la estequiometría de las reacciones de crecimiento celular independiente del mecanismo particular de reacción. Para el análisis macroscópico se emplea un sistema clásico donde se enmarca la porción a estudiar en un lazo de control y se utiliza una nomenclatura específica donde S representa al sustrato, X a la célula (microorganismo), B para significar biomasa y P a los productos.

En el proceso de crecimiento, los sustratos son convertidos en material celular y productos metabólicos.

La forma más simple del análisis estequiométrico se basa en el conocimiento de la composición de la célula, o sea, el por ciento (%) que tiene de cada elemento (C, H, O, N, P y S) para poder plantear $m_i = w_i \cdot X$; donde w_i es la fracción peso y X la masa total de células. Este conocimiento es complejo, aunque existen algunos índices como los mostrados por B. Atkinson y F. Mavituna y que aparecen reflejados en la tabla 1. Nótese que por lo general el azufre y el fósforo no aparecen como componentes de la molécula, aunque sí, en algunos casos, el contenido de ceniza.

Tabla 1. Composición, Fórmula Empírica y Masa Molar de algunos microorganismos

Microorganismo	Composición (% peso)					Fórmula Empírica	MM
	C	H	N	O	cen		
Bacteria	53,0	7,3	12,0	19,0	8,0	$CH_{1,66} N_{0,2} O_{0,27}$	20,7
Bacteria	47,1	7,8	13,7	31,3		$CH_2 N_{0,25} O_{0,5}$	25,5
<i>Aerob Aerog</i>	48,7	7,3	13,9	21,1	8,9	$CH_{1,78} N_{0,24} O_{0,33}$	22,5

<i>Klebsiella</i>	50,6	7,3	13,9	29,0		CH _{1,74} N _{0,22} O _{0,43}	23,7
Levadura	47,0	6,5	7,5	31,0	8,0	CH _{1,66} N _{0,13} O _{0,4}	23,5
<i>Candida utilis</i>	50,0	7,6	11,1	31,3		CH _{1,82} N _{0,19} O _{0,47}	24,0

La formulación del medio es realmente más complicada por las razones siguientes:

1. Algunos elementos del sustrato pasan directamente al producto y no son asimilados por el material celular.
2. Hay que considerar algunas limitaciones de relaciones tales como las estequiométricas.
3. Un nutriente específico puede ser limitante o un producto puede ser inhibidor de las propiedades metabólicas de una célula específica.

Hay que considerar simultáneamente, tanto aspectos referidos a la estequiometría como a la cinética y hay, además, que hacer consideraciones, despreciando términos, ya que es imposible tener en cuenta todos los factores. El comportamiento de una célula en un medio determinado depende de muchos factores tales como composición de los elementos del sustrato, temperatura, pH, etcétera, y sus fluctuaciones, hasta el punto de que la reacción de crecimiento puede ser limitada por componentes distintos de acuerdo con las condiciones del medio.

Por lo general, la masa de células formadas por reacciones de crecimiento es proporcional a la masa de sustrato utilizada como fuente de carbón, energía u oxígeno. El **Factor de Rendimiento** del crecimiento celular se define como:

$$Y_{\frac{X}{S}} = \frac{\Delta X}{\Delta S}$$

Este factor es por lo general un grupo adimensional, ya que las unidades de X y S suelen ser las mismas (masa o mol), aunque es muy común diferenciar a quién corresponden, y entonces sería un grupo con dimensiones, por ejemplo: gramos de células por gramo de sustrato.

Se ha estudiado el comportamiento de bacterias en diferentes sustratos y se ha observado que el mismo microorganismo en sustratos de sorbitol, glucosa y succinato, para un proceso en condiciones aeróbicas y en sustratos de glucosa, glicerol y lactato sódico en condiciones anaerobias, tiene diferentes comportamientos. Puede inferirse que para diferentes sustratos corresponden diferentes Factores de Rendimiento de crecimiento celular, hecho que puede observarse numéricamente en tabla 2, tomada de datos proporcionados por S. Nagai.

Si el Factor de Rendimiento es aproximadamente constante para un cultivo particular las relaciones suministradas son de gran utilidad, para conocer el comportamiento del proceso y para el diseño del biorreactor donde ocurren. Por lo general el término es variable, por lo que para interpretarlo adecuadamente se ha dividido el uso del sustrato en tres partes: una correspondiente a la que específicamente se utiliza en el crecimiento celular y las otras dos, una para el suministro de la energía necesaria para la oxidación y la otra para el resto de las funciones, donde puede aparecer el mantenimiento de los microorganismos ya formados, o para la formación de productos, en el caso de que esto ocurra. Mientras que la fracción utilizada en la asimilación es aproximadamente constante, el total no lo es, debido a la existencia de los otros dos términos, que sí son de naturaleza variable. Un rápido crecimiento de la población celular usará más sustrato para la asimilación y energía para el crecimiento, mientras que si la población permanece estacionaria se consumirá mayor cantidad del sustrato para su mantenimiento.

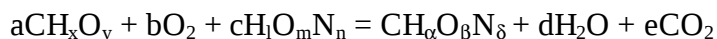
Tabla 2. Factores de Crecimiento de bacterias en diferentes sustratos

Microorganismo	Sustrato	Y x/s	Y x/o ₂
		g/g	g/g
<i>Aerob. Aerog.</i>	Maltosa	0,46	1,50
	Manitol	0,52	1,18
	Fructosa	0,42	1,46
	Glucosa	0,40	1,11
<i>Candida utilis</i>	Glucosa	0,51	1,32
	Acetato	0,36	0,70
	Etanol	0,68	0,61

BALANCE DE MASA ELEMENTAL PARA EL CRECIMIENTO

Para describir el crecimiento celular y la actividad metabólica se puede utilizar la vía clásica de una simple reacción química a partir de la fórmula elemental del material celular seco. Para la

célula puede utilizarse una fórmula del tipo: $C_\theta H_\alpha O_\beta N_\delta$, aunque es conveniente escribir la fórmula para un átomogrammo de carbono ($\theta = 1$), lo que implica un valor fijo de los demás subíndices de acuerdo con su composición en la estructura celular específica. En estas condiciones la reacción puede escribirse de la forma siguiente:



Donde CH_xO_y y $H_lO_mN_n$ son las fuentes de suministro de C y N, respectivamente, y se considera que los únicos productos secundarios son el dióxido de carbono y el agua. El coeficiente estequiométrico de la célula es tomado como la unidad.

El balance de los elementos suministra cuatro ecuaciones para un sistema donde hay cinco incógnitas (a, b, c, d y e):

$$\text{C: } a = 1 + e$$

$$\text{H: } ax + cl = \alpha + 2d$$

$$\text{O: } ay + 2b + cm = \beta + d + 2d$$

$$\text{N: } cn = \delta$$

Para completar el sistema de ecuaciones puede plantearse una expresión adicional, que bien pudiera ser el **Cociente de Respiración (CR)**, definido como la relación entre el dióxido de carbono formado y el oxígeno consumido (e/b), u otra relación como el **Factor de Rendimiento** de la reacción. Estos términos son a menudo evaluados en la práctica y pueden ser utilizados como la quinta ecuación, en caso de que sean conocidos.

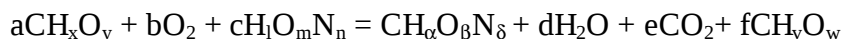
ESTEQUIOMETRÍA DE FORMACIÓN DE PRODUCTO

Gran variedad de productos metabólicos son obtenidos en el medio de crecimiento o se acumulan dentro de las células. La estequiometría de formación de productos puede ser clasificada en cuatro grupos, donde los tres primeros corresponden a los procesos de fermentación:

1. El producto principal aparece como resultado de la energía primaria del metabolismo. Ejemplo: producción de etanol durante el crecimiento anaerobio de levaduras.
2. El producto principal se alcanza indirectamente a partir de la energía del metabolismo. Ejemplo: Formación de ácido cítrico durante el cultivo aeróbico de mohos.
3. El producto es un metabolito secundario. Ejemplo: Producción de penicilina en un cultivo aireado de mohos.

4. Biotransformación. El producto es obtenido a partir del sustrato a través de una o más reacciones catalizadas por enzimas en la célula.

Los procesos del Grupo 1 tienen una estequiometría relativamente simple. En la misma ecuación se pueden relacionar todos los términos:



Para este proceso puede evaluarse un Factor de Rendimiento Molar (moles de producto formado/moles de sustrato consumido):

$$y_{p/s} = \frac{f \cdot n_s}{a \cdot n_s}$$

donde:

n_p : átomos de carbono/molécula de producto

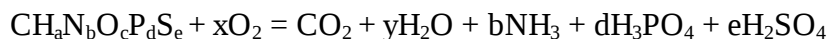
n_s : átomos de carbono/molécula de sustrato

Para el Grupo 2 no pueden aplicarse consideraciones estequiométricas tan sencillas. La formación de producto no es necesariamente proporcional al sustrato utilizado o al incremento de la masa celular. En estos casos, la estequiometría de la formación de productos se trata de forma independiente, en dependencia de la formación o consumo de ATP. Para los Grupos 3 y 4 no existe conexión entre la formación de productos y el crecimiento celular y solamente se relacionan con el consumo de sustrato. La producción de metabolitos secundarios está regida por regulaciones cinéticas y de actividad celular. Los rendimientos reales son mucho más bajos que los esperados teóricamente, lo que indica que el sustrato se utiliza además en crecimiento celular y mantenimiento o síntesis de otros productos.

CONSIDERACIONES SOBRE EL BALANCE MATERIAL PARA EL CRECIMIENTO Y LA FORMACIÓN DE PRODUCTOS

Grado de Reducción (Reductancia) o Reductividad: Se define el Grado de Reducción como el número de equivalentes de oxígeno requeridos para la oxidación completa de todo el compuesto orgánico que contiene en su estructura un átomo de carbono.

Para la reacción:



los coeficientes “y” y “x”, pueden ser determinados según un Balance de Masa elemental:

$$y = \frac{1}{4}(4 + a - 3b - 3d - 2e)$$

$$x = \frac{1}{4}(4 + a - 3b - 2c + 5d + 6e)$$

“x” es el número de moles de oxígeno requeridos para efectuar la combustión completa de un mol de compuesto (oxígeno teórico). De acuerdo con la definición del Grado de Reducción (γ):

$$g = 4x$$

Por tanto, el **Grado de Reducción Generalizado** del compuesto analizado será:

$$g = 4 + a - 3b - 2c + 5d + 6e$$

Como puede observarse, los coeficientes relacionados con el valor del Grado de Reducción de los diferentes componentes, son los siguientes:

$$C = 4, \quad H = 1, \quad N = -3, \quad O = -2, \quad P = 5 \quad y \quad S = 6$$

De esta forma puede concluirse que el Grado de Reducción está estrechamente ligado al número equivalente de **electrones disponibles** del compuesto que posee un átomogrammo de carbono.

El Grado de Reducción Generalizado para los participantes en una reacción de bioproceso se puede escribir de acuerdo con las expresiones siguientes:

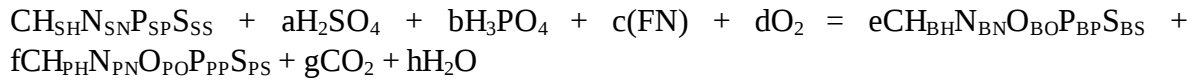
Compuesto	Ecuación
Biomasa (b)	$\gamma_b = 4 + bH - \alpha_b N - 2bO + 5bP + 6bS$
Producto (p)	$\gamma_p = 4 + pH - \alpha_p N - 2pO + 5pP + 6pS$
Sustrato (s)	$\gamma_s = 4 + sH - \alpha_s N - 2sO + 5sP + 6sS$

Donde α depende de la fuente de nitrógeno (3 para NH_3 , cero para N_2 y -5 para nitrato).

BALANCE DE MASA EN UNA REACCIÓN FERMENTATIVA

Se plantea el caso más general y complejo de una fermentación aeróbica, donde pueden ocurrir las dos situaciones extremas: Crecimiento de las células de biomasa en presencia de oxígeno y

obtención de un producto deseado, junto a la formación de dióxido de carbono y agua. Se considera además la existencia de una fuente de nutrientes consistente en compuestos a base de azufre, fósforo y nitrógeno (FN). Para la situación planteada puede escribirse una ecuación general con las características siguientes:



Como estrategia de solución puede plantearse un sistema compuesto por seis balances parciales, correspondientes a los elementos constituyentes: C, H, N, O, S, y P. En este sistema de ecuaciones existen ocho incógnitas que no son más que los coeficientes estequiométricos de los compuestos involucrados en la reacción, por tanto, el sistema solo se puede resolver si se conocen otras relaciones adicionales propias del proceso, que no constituyen balances de masa y que pueden obtenerse a partir de mediciones experimentales.

Atkinson y Mavituna proponen un análisis integrado de todos los factores involucrados. En esta propuesta los balances elementales se ponen en función de términos propios de las relaciones estequiométricas, como son el Grado de Reducción y otras agrupaciones de parámetros que facilitan el análisis:

$$\text{C: } g = 1 - e - f$$

$$\text{O: } d = \frac{1}{4}(\gamma_{\text{S}} - \gamma_{\text{B}}.e - \gamma_{\text{P}}.f)$$

$$\text{H: } h = \frac{1}{4}(\text{N}_{\text{S}} - \text{N}_{\text{B}}.e - \text{N}_{\text{P}}.f)$$

$$\text{N: } c = -\text{SN} + \text{BN}.e + \text{PN}.f$$

$$\text{S: } a = -\text{SS} + \text{BS}.e + \text{PS}.f$$

$$\text{P: } b = -\text{SP} + \text{BP}.e + \text{PP}.f$$

Los factores g_{S} , g_{B} y g_{P} son conocidos.

$$\text{N}_{\text{S}} = 2\text{SH} - \beta_{\text{SN}} - 4\text{SS} - 6\text{SP}$$

$$\text{N}_{\text{B}} = 2\text{BN} - \beta_{\text{BN}} - 4\text{BS} - 6\text{BS}$$

$$\text{N}_{\text{P}} = 2\text{PN} - \beta_{\text{PN}} - 4\text{PS} - 6\text{PP}$$

FN:	NH₃	N₂	Nitrato
b:	6	0	2

Un análisis de la conversión arroja los resultados siguientes:

Compuesto	Conversión
Sustrato	ΔS
Biomasa	ΔB
Producto	ΔP
CO ₂	$\Delta C = \Delta S - \Delta B - \Delta P$
O ₂	$\Delta O = \frac{1}{4}(\gamma_S \Delta S - \gamma_B \Delta B - \gamma_P \Delta P)$
H ₂ O	$\Delta w = \frac{1}{4}(N_S \Delta S - N_B \Delta B - N_P \Delta P)$
FN	$\Delta N = -(S_N) \Delta S + (B_N) \Delta B + (P_N) \Delta P$
FS	$\Delta S_u = -(S_S) \Delta S + (B_S) \Delta B + (P_S) \Delta P$
FF	$\Delta P_h = -(S_P) \Delta S + (B_P) \Delta B + (P_P) \Delta P$

De aquí puede inferirse:

$$e = \frac{\Delta B}{\Delta S} : \quad \text{Conversión fraccional de carbono del sustrato a la biomasa}$$

$$f = \frac{\Delta P}{\Delta S} : \quad \text{Conversión fraccional de carbono del sustrato al producto}$$

OXÍGENO TEÓRICO

A partir de la estequiometría de la reacción de fermentación, ΔO será: moles de oxígeno requerido para el crecimiento de la biomasa y la formación del producto. El **Oxígeno Teórico** puede calcularse si se conocen ΔS , ΔB y ΔP y la composición elemental de los compuestos involucrados.

ESTIMACIÓN DEL RENDIMIENTO ESTEQUIOMÉTRICO MÁXIMO

Si la composición elemental de los compuestos es conocida, γ_s , γ_B , γ_P , N_s , N_B y N_P pueden ser calculadas a partir de sus definiciones. ΔS es conocida, o se le asigna un valor. Si se asume que el sustrato se agota totalmente, ΔS coincide con la cantidad inicial de sustrato.

La distribución fraccional de los electrones disponibles del sustrato será:

$$4 \cdot \left(\frac{d}{g_s} \right) + e \left(\frac{g_B}{g_s} \right) + f \left(\frac{g_P}{g_s} \right) = 1$$

$$q_o = \left(\frac{d}{g_s} \right): \text{Fracción de Electrones Disponibles transferidos al oxígeno}$$

$$q_B = e \cdot \left(\frac{g_B}{g_s} \right): \text{Fracción de Electrones Disponibles transferidos a la biomasa}$$

$$q_P = f \cdot \left(\frac{g_P}{g_s} \right): \text{Fracción de Electrones Disponibles transferidos al producto}$$

Si s_s es la fracción peso de carbono en el sustrato y s_B en la biomasa, el Rendimiento de producción de la biomasa será:

$$Y'_s = e \cdot \left(\frac{s_s}{s_B} \right) \text{ (Gramos de biomasa producida/gramos de sustrato consumido)}$$

$$Y_o = \frac{3 q_B}{(2 s_B g_B (1 - q_B - q_P))} \text{ (g de biomasa producida/g de oxígeno consumido)}$$

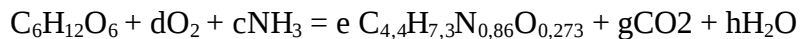
El rango de q_B se encuentra entre 0 y 1, aunque en la práctica siempre es menor de 0,7. El rango de Y'_s está entre 0 y $(Y'_s)_{MAX}$, el cual será evaluado posteriormente, en función de las Fracciones Peso y el Grado de Reducción. Y'_s depende del contenido energético del sustrato. **Si la composición de la célula es desconocida, puede asumirse un valor de g_B de 4,2 y s_B de 0,48 aproximadamente** (según Erikson, Minkievich y Eroshin). Sustratos con altos contenidos energéticos (γ_s altos), garantizan altos rendimientos.

Ejemplo 4.1:

Determine los coeficientes estequiométricos de la reacción de crecimiento aeróbico del microorganismo $C_{4,4}H_{7,3}N_{0,86}O_{0,273}$ sobre glucosa, con un rendimiento de biomasa Y'_s de 0,66, utilizando NH_3 como fuente de nitrógeno.

Solución:

El objetivo es determinar los coeficientes estequiométricos de una reacción del tipo:



Al aplicar los Balances de Masa por elementos se obtiene el sistema siguiente:

$$C: \quad 6 = 4,4e + g \quad (1)$$

$$H: \quad 12 + 3c = 7,3e + 2h \quad (2)$$

$$O: \quad 6 + 2d = 1,2e + 2g + h \quad (3)$$

$$N: \quad c = 0,86e \quad (4)$$

En el sistema existen cuatro ecuaciones y cinco incógnitas, por lo que es necesario buscar una quinta ecuación o determinar una de las incógnitas por otra vía. Esta vía puede ser la determinación del coeficiente 'e', auxiliados del concepto de Rendimiento: $Y's = e (\sigma_S / \sigma_B)$

Fracción peso de carbono en sustrato y células:

Elemento	Sustrato	Células
C:	$6.12 = 72$	$4,4.12 = 52,8$
H:	$12.1 = 12$	$7,3.1 = 7,3$
O:	$6.16 = 96$	$1,2.16 = 19,2$
N:		$0,86.14 = 12,04$
Total:	180	91,3

$$\text{Fracción } (\sigma): \quad \frac{72}{180} = 0,4 \quad \frac{52,8}{1,34} = 0,578$$

$$\text{Despejando:} \quad e = 0,66 \cdot \frac{0,587}{0,4} = 0,95$$

A partir de este valor, puede resolverse el sistema, obteniéndose los valores siguientes:

$$c = 0,817 \quad h = 3,758 \quad g = 1,82 \quad d = 1,269$$

Resumen:

La solución de este ejemplo puede tomarse como metodología general de solución de este tipo de problemas.

ANÁLISIS ENERGÉTICO DE LOS SISTEMAS BIOLÓGICOS

El análisis energético de los sistemas biológicos está condicionado por una serie de aspectos que es necesario analizar antes de entrar en cualquier discusión referente a la aplicación del Balance de Energía en los mismos. Entre los aspectos que sirven de fundamento a los estudios termodinámicos sobresalen los siguientes:

Definición del sistema. El sistema de trabajo debe estar correctamente definido con todas las corrientes que lo relacionan con los alrededores y el conocimiento de sus condiciones, respecto al estado estacionario. Atendiendo al intercambio energético, un sistema puede ocupar dos posiciones extremas; ser adiabático o isotérmico, por lo general un sistema biológico tiende a ocupar una posición entre ambos extremos.

Tamaño de los sistemas. Las Leyes de la Termodinámica no se cumplen a escala microscópica, esto define el tamaño del sistema, para un análisis de Balance Energético.

Comparación de estados en condiciones de Equilibrio. La Termodinámica clásica establece comparaciones de sistemas que se encuentran en equilibrio y se obtiene, a través de sus estudios, poca información de estados intermedios. Además, no permite extraer información de duración de los procesos y de mecanismos de ocurrencia de los mismos.

Equilibrio Termodinámico. En condiciones de Equilibrio Termodinámico los parámetros esenciales permanecen inalterables. Los procesos se consideran reversibles. Las eficiencias, por lo general, son mayores de 55 %. Por estas razones, en la práctica los procesos biológicos no ocurren alejados del estado de equilibrio.

Conversión entre formas de Energía. La Primera Ley de la Termodinámica se aplica en la forma conocida, con las consabidas limitaciones que impone la Segunda Ley, respecto a la degradación a calor.

Usos de la Energía Metabólica. Vegetales y bacterias autotróficas usan energía solar o la proporcionada por procesos inorgánicos asociados. La principal fuente de energía es la ruptura de compuestos de energía relativamente alta en otros de inferior contenido energético. La energía así liberada puede usarse en diversas formas:

- a) Para mantener el sistema a temperatura superior a la del ambiente y desprender calor, es el caso de animales de sangre caliente, aunque ocurre -en menor escala- en la mayoría de los sistemas vivos.

- b) No todos los cambios químicos son catabólicos o degradativos, parte considerable de la energía desarrollada en la degradación de azúcares se invierte en construir nuevas células. En la fase de multiplicación activa, parte de la energía recibida se emplea en formar nuevo tejido.
- c) Algunos sistemas producen un volumen de gas mayor que el que consumen: realizan trabajo contra la presión atmosférica, además el gas puede transportar calor, por ejemplo en fermentaciones y otros procesos anaerobios.
- d) Para mantener la mayoría de los sistemas vivos en estado de equilibrio químico frente a su entorno, es necesario un consumo constante de energía. Este estado se manifiesta como una diferencia de concentración, por ejemplo: las vejigas natatorias de los peces y la excreción de la orina (este valor energético se considera alrededor de 2 500 cal/mol).
- e) La turgencia producida al mantener una diferencia de concentración de disolvente a ambos lados de una membrana selectiva proporciona rigidez mecánica y en realidad nunca se alcanza el equilibrio a presiones osmóticas (elevadas) en condiciones artificiales.
- f) La realización de trabajo mecánico, como las contracciones musculares de los animales superiores. En organismos sencillos incluye el movimiento de cilios, flagelos, etcétera. Los vegetales al penetrar en el suelo y la producción de sonido en animales, son ejemplos de trabajo mecánico.
- g) Trabajo eléctrico: transmisión de impulsos nerviosos y mecanismos de alta tensión de las anguilas. La diferencia de potencial puede producirse como resultado de un gradiente de concentración, diferencia de permitividad, carga electrostática de iones y partículas coloidales. Hay consumo de energía si las cargas se mueven
- h) Ciertas bacterias, insectos y peces engendran luz como resultado de procesos enzimáticos complejos.

ESTEQUIOMETRÍA DE LA ENERGÍA METABÓLICA: GENERACIÓN DE CALOR Y ESTIMACIÓN DE FACTORES DE RENDIMIENTO

La célula usa energía química en su metabolismo, pero como cualquier proceso real, parte de la energía del sustrato se convierte en calor. Esta generación de calor implica la necesidad de enfriamiento en los bioreactores. Se puede establecer una relación entre el calor evolucionado y la actividad celular del metabolismo:

$$Y_A = \frac{Y_S}{\Delta H_S - Y_S \cdot \Delta H_C}$$

donde:

ΔH_S : Calor de Combustión del sustrato

ΔH_C : Calor de combustión de la célula

Y_S : g de células/g de sustrato consumido

Si las unidades de Y_S son $\left(\frac{g \text{ de células}}{g \text{ de sustrato}}\right)$ y las de $(\Delta H_S - Y_S \Delta H_C)$, $\left(\frac{kcal}{g \text{ de sustrato}}\right)$, las del término Y_Δ serán $\left(\frac{g \text{ de células}}{kcal}\right)$

Ejemplo 4.2:

Relacionar Y_S con Y_Δ para levadura que crece en sustrato de n-parafina. Experimentalmente se obtuvo que $\Delta H_S = 11,4$ y $\Delta H_C = 4,7$ kcal/g.

Solución:

$$Y_\Delta = \frac{Y_S}{11,4 - Y_S \cdot 4,7}$$

Y_S	Y_Δ	Y_Δ (Experimental)
1,25	0,226	0,215
1,09	0,174	0,172
1,03	0,157	0,165

Resumen:

Observe como a medida que decrece Y_S también lo hace Y_Δ .

ESTIMACIÓN DE CALOR DE COMBUSTIÓN

Del ejemplo anterior puede inferirse la necesidad de tener a mano datos de Calor de Combustión para los análisis energéticos de reacciones de bioproceso. Datos para estos fines son comunes para compuestos orgánicos de diversos tipos, pero son muy difíciles de encontrar para microorganismos y algunos compuestos menos comunes. En ausencia de datos experimentales el calor de combustión puede ser estimado a partir de la siguiente observación empírica: La energía obtenida por la transferencia de electrones a partir de un compuesto con Grado de Reductancia γ_S a compuestos tales como CO_2 o CH_4 de Grado de Reductancia cero, está dado por $K\gamma_S$, donde el valor de K se encuentra en el rango de 26 a 31 kcal/electrón equivalente. Como el O_2 acepta cuatro electrones durante la respiración le corresponde un consumo de 104 a 124 kcal/mol de O_2 consumido.

Esta correlación fue corroborada experimentalmente para un grupo de microorganismos, en un medio determinado, dando validez a la observación anterior. La misma puede ser utilizada como una primera aproximación, en caso de no contar con datos específicos para un par microorganismo-sustrato. (Para mayor información, los pares estudiados fueron: *E. Coli* en glucosa, *C. intermedia* en glucosa y melaza, *B. subtilis* en glucosa, melaza y frijol de soya y *A.*

niger en glucosa y melaza). Esta expresión para la determinación del Calor de Combustión posee un grado de aproximación considerable, pero no deja de ser de utilidad para un análisis primario:

$$DH_C = (104-124 \pm 3)R$$

donde:

R: Mol de O₂ consumido.

Ejemplo 4.3:

Estimar el calor de combustión de la bacteria *Pseudomona fluorescens* creciendo en un medio de glucosa.

Solución:

- Se asume la combustión de la célula dando como productos finales CO₂, H₂O y N₂:
 $CH_{1,66}N_{0,27}O_{0,27} + 1,28O_2 = CO_2 + 0,1N_2 + 0,83H_2O$
- El calor de combustión se determina según: $\Delta H_C = (104 \text{ a } 124 \pm 3)R$
- Se asume que la célula usa 104 kcal/mol de O₂:

$$\frac{128 \text{ mol} \cdot 104 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}}{(12 + 1,66(1) + 0,27(14) + 0,27(16)) \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 6,41 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

- Si se asume que las bacterias contienen aproximadamente 10 % de cenizas:

$$DH_C = (0,90) (6,41) = 5,8 \text{ kcal/mol de células}$$

Resumen:

Este valor puede ser utilizado con resultados bastante confiables en la determinación de parámetros de Rendimiento.

El valor de **Y_D** depende de los dos aspectos considerados: la especie microbiana particular (ΔH_C) y el sustrato consumido (ΔH_S). Obsérvese la tabla 3, confeccionada para bacterias que crecen en diferentes fuentes de carbono. Note como los hidrocarburos, en general, producen más calor que las especies parcialmente oxidadas: $(Y_{\Delta})CH_4 < (Y_{\Delta})CH_3OH$. Así, los sustratos más reducidos implican mayor demanda de remoción de calor en un biorreactor.

Tabla 3. Rendimientos de crecimiento de bacterias en diferentes sustratos

Sustrato	Y_s	Y_{O_2}	Y_D
	$\frac{g \text{ de celula}}{g \text{ de sustrato}}$	$\frac{g \text{ de celula}}{g \text{ de oxigeno}}$	$\frac{g \text{ de celula}}{kcal}$
Malato	0,34	1,02	0,30
Acetato	0,36	0,70	0,21
Glucosa	0,51	1,47	0,42
Metanol	0,40	0,44	0,12
Etanol	0,68	0,61	0,18
Metano	0,62	0,20	0,06

En los procesos de fermentación o de tratamiento de residuales, los sustratos, son, con frecuencia, una mezcla de compuestos, cada uno con diferente calor de combustión. En función de la Energía Libre Estándar de Combustión, el valor promedio puede escribirse como:

$$(\Delta G^o)_m = \frac{\sum i(n_i \Delta G_i^o)}{\sum i \cdot n_i}$$

donde:

i: especie

n_i : moles de sustrato i

$(\Delta G^o)_m$: Energía Libre para la oxidación completa

El valor de $(\Delta G^o)_m$ puede evaluarse por métodos clásicos, o asumir para carbohidratos y algunos productos de la glicólisis, valores de **-104(mo)** y para el resto de los compuestos **-116(mo)** en kcal/mol de sustrato, donde ‘mo’ significa moles de O_2 necesarios para la oxidación completa/mol de sustrato. Servizi y Bogan propusieron una expresión general para mezclas de microorganismos y sustratos similar a la utilizada en el caso más simple, que permite evaluar el Rendimiento de forma aproximada en g de células/mol de sustrato:

$$Y_s = K (\Delta G^o)_m$$

donde:

K es aproximadamente igual a 0,108 g/kcal

Esta expresión permite calcular $(\Delta G^o)_m$ a partir del valor de Y_s , otra vía para calcular el valor de Y_D . Con esta correlación se puede cometer un error de hasta 25 %, comparado con valores experimentales. Es razonable pensar que K dependa de la especie microbiana involucrada, sin embargo, Servizi y Bogan asumen la linealidad entre el Rendimiento y la Energía Libre, basado en que el Rendimiento es proporcional a la cantidad de moléculas de ATP sintetizadas por mol de sustrato consumido y el coeficiente de esta correlación (g de células/mol de ATP utilizado) se conoce que es aproximadamente constante para la mayoría de las especies anaerobias y ligeramente variable para las aeróbicas.

RENDIMIENTO MÁXIMO

Las mencionadas relaciones entre los electrones disponibles (ED) y el contenido energético de una sustancia, según Eroshin y Minkevich, pueden ser utilizadas para estimar el Límite Superior de Rendimiento de la reacción de obtención de un producto a partir de un sustrato. La fracción de electrones disponibles en el sustrato incluidos en el producto (ξ_p) puede ser evaluada como:

$$\chi_p = \frac{\left(\frac{ED}{g \text{ de producto}} \right)}{\left(\frac{ED}{g \text{ de sustrato}} \right)} \cdot \left(\frac{g \text{ de producto}}{g \text{ de sustrato}} \right)$$

El último término del lado derecho es simplemente el Factor de Rendimiento Másico ($Y_{p/s}$) y el número de electrones disponibles por gramo de sustancia orgánica puede ser escrita como $s g/12$, donde s es la fracción masa de carbono en el compuesto y g es el Grado de Reductancia. Sustituyendo:

$$\chi_p = \left(\frac{s_p g_p}{s_s g_s} \right) \cdot \frac{Y_p}{s}$$

Basado en el análisis energético, χ_p tiene la interpretación alternativa del Rendimiento energético del producto a partir del sustrato, con un valor entre 0 y 1. Cuando el valor es la unidad $Y_{p/s}$ alcanza su valor máximo:

$$\left(\frac{Y_p}{s} \right)_{MAX} = \left(\frac{s_p g_p}{s_s g_s} \right)$$

Ejemplo 4.4:

Determinar el máximo rendimiento que puede obtenerse en la producción de etanol a partir de glucosa.

Solución:

- Cálculo del Grado de Reductividad de los compuestos involucrados:
- **Glucosa ($C_6H_{12}O_6$):** Reducido a un C (CH_2O) $g_s = 4 + 2 \cdot (1) - 1(2) = 4$
- **Etanol (C_2H_6O):** Reducido a un C ($CH_3O_{1/2}$) $g_p = 4 + 3 \cdot (1) - \frac{1}{2}(2) = 6$
- **Cálculo de la Fracción másica de C en los compuestos involucrados:**

- **Glucosa:** $s_s = \frac{6 \cdot 12}{(6 \cdot 12 + 12 \cdot 1 + 6 \cdot 16)} = 0,40$
- **Etanol:** $s_p = \frac{2 \cdot 12}{(2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 1 \cdot 16)} = 0,52$

Determinación del Rendimiento Máximo:

$$\left(\frac{Y_p}{s} \right)_{MAX} = \left(\frac{s_p g_p}{s_s g_s} \right) = \frac{(0,4 \cdot 4)}{(0,52 \cdot 6)} = 0,51$$

Resumen:

Esto significa que la máxima cantidad de etanol que puede obtenerse es de 0,51 g/g de glucosa consumidos.

La tabla 4 presenta la Reductividad de algunos compuestos orgánicos y la tabla 5 recoge el valor del Rendimiento Másico Máximo de algunos productos a partir de algunos sustratos comunes. Sirvan las mismas para la evaluación de estos factores en caso necesario.

Tabla 4. Reductividad de algunos compuestos orgánicos

Compuesto	Fórmula	$\sigma\gamma$ (Reductividad)
Etanol	C_2H_6O	3,13
Estreptomicina	$C_{22}H_{24}O_8N_2$	2,43
Lisina	$C_6H_{14}O_2N_2$	2,30
Glucosa	$C_6H_{12}O_6$	1,60
Acido acético	C_2H_4O	1,60
Polisacáridos		1,60
Acido cítrico	$C_6H_8O_7$	1,13

Tabla 5. Rendimiento Másico Máximo

Producto	Sustrato: etanol	Sustrato: glucosa
Acido cítrico	2,77	1,42
Polisacáridos	1,96	1,00
Acido acético	1,96	1,00
Lisina	1,36	0,70
Estreptomicina		0,66

PROBLEMA PROPUESTO

1. Determine el calor asociado a la reacción de crecimiento de *Candida utilis* en sustrato de glucosa.

5. SISTEMAS AUXILIARES

INTRODUCCIÓN

Un proceso tecnológico, para su operación efectiva, lleva implícito el uso de una serie de procesos auxiliares o de servicio. Para hacer un análisis consecuente del funcionamiento de estos procesos tecnológicos es imprescindible incluir la interrelación entre el sistema principal y los auxiliares, lo que implica analizar tanto la interrelación como las características del servicio auxiliar individualmente.

El análisis de cada sistema auxiliar, de forma individual, genera un análisis de Balance de Masa y Energía, tal y como se ha discutido en los temas anteriores de acuerdo con sus particularidades. La interrelación entre estos sistemas y el principal se establece de acuerdo con su función específica.

Entre los sistemas auxiliares con mayor vinculación a los efectos energéticos pueden señalarse los de:

- Generación de vapor
- Ciclos de potencia
- Compresión de gases
- Refrigeración

Generación de vapor: Un conjunto tecnológico constituido por hornos, calderas, equipos auxiliares y accesorios, el cual tiene como función suministrar el vapor que requiere el proceso principal, para su uso en calentamiento, procesos de evaporación, etcétera.

Ciclos de potencia: Conjunto constituido por una serie de etapas cuya función es la entrega al proceso principal de energía en forma de trabajo para realizar distintas operaciones, tales como: movimiento de máquinas, producción de energía eléctrica, etcétera.

Compresión de gases: Proceso que tiene como objetivo el aumento de la presión de gases dentro del sistema principal, para lo cual se requiere un gasto de energía adicional.

Refrigeración: Conjunto de procesos cuya función fundamental es la producción de zonas frías con distintos objetivos y que requiere para su funcionamiento de energía adicional.

Uno de los aspectos que se aborda con mayor fuerza en estas relaciones es la efectividad del intercambio, para lo cual se utiliza un índice conocido generalmente como **Eficiencia** y que no es más que la relación existente entre lo que realmente se aprovecha y lo que se recibe. Cada etapa de intercambio tiene una Eficiencia, por lo que se aconseja evaluarla, tanto internamente en cada proceso de servicio, como en su relación con el proceso tecnológico principal.

A continuación se hará un estudio de cada uno de estos procesos profundizando en sus características fundamentales, pero insistiendo sobre todo en la aplicación a los mismos del Balance de Masa y Energía.

GENERACIÓN DE VAPOR

Para producir el vapor son necesarios una serie de equipos los cuales se representan en la figura 5.1 y que tienen las funciones siguientes:

Horno: Es el recinto donde ocurre la combustión del combustible en cuestión, el cual cede el calor para el proceso. Para su análisis es necesario tener información acerca de las características del proceso y del combustible utilizado, o en cambio, de las reacciones químicas que ocurren, para, de esta forma, aplicar consecuentemente los Balances de Masa y Energía necesarios. A partir del conocimiento de la cantidad de combustible puede determinarse el calor suministrado o viceversa.

Caldera: Es el equipo que se encarga de transmitir al agua el calor desprendido en la reacción del combustible, para convertirla en vapor en las condiciones necesarias. La efectividad de este intercambio determina la eficiencia del proceso de generación de vapor. El análisis del balance de

masa es sencillo, salvo en el caso en que existan extracciones, para disminuir el contenido de sales. El balance de energía implica analizar etapas sucesivas de calentamiento y cambio de fase, pero en ningún caso se hace extremadamente complejo; para un estudio integrado del proceso pueden utilizarse Diagramas Termodinámicos o tablas específicas para el agua, que es el elemento más común en estos casos.

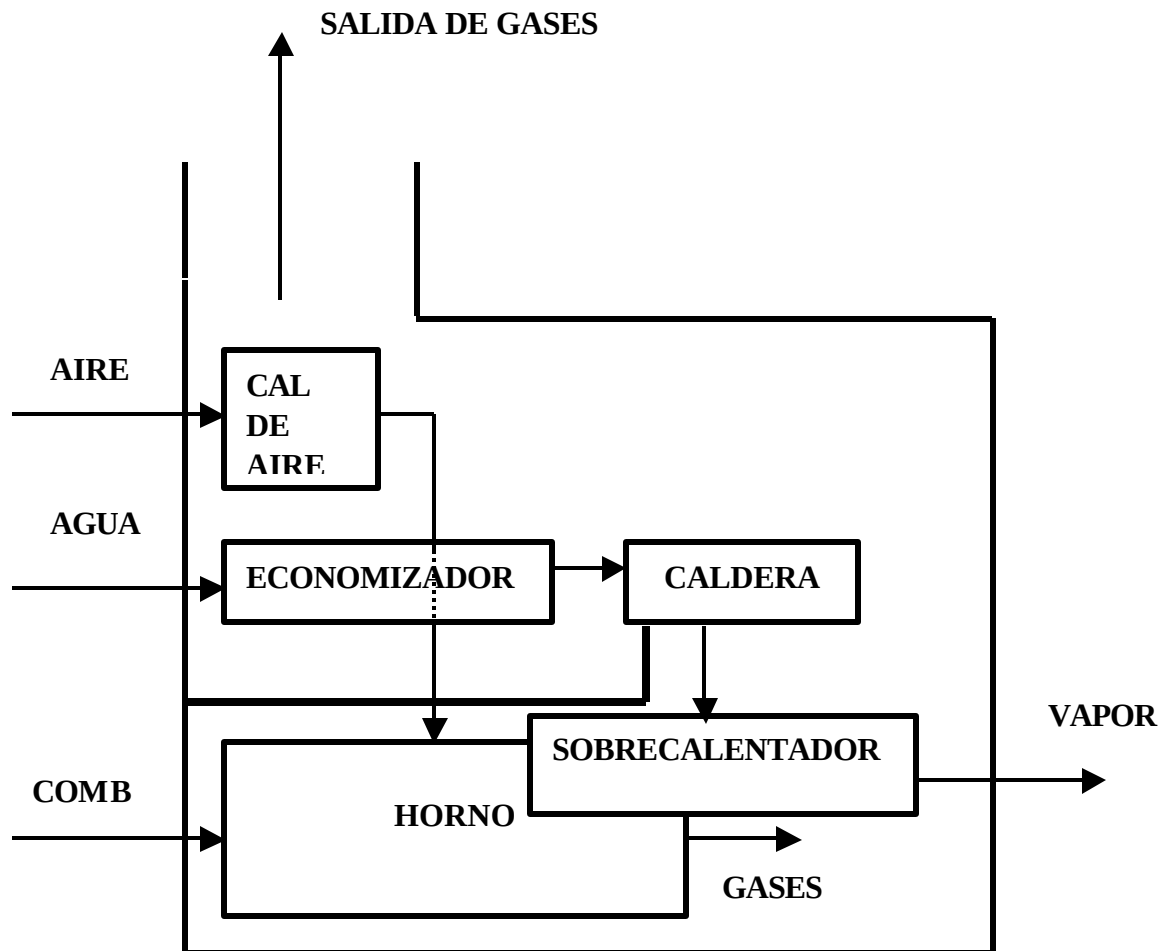


Figura 5.1. Esquema de un Generador de Vapor

Equipos auxiliares y accesorios: son el complemento del equipamiento y colaboran con el incremento de la eficiencia del proceso o con la seguridad del mismo. La instalación en un Generador de Vapor de Calentadores de Aire, Economizadores, u otros equipos con fines similares, implica la disminución de la temperatura de los gases de salida del horno y por ende, un aumento de la eficiencia. En la caldera son imprescindibles toda una serie de accesorios para su seguridad como lo son válvulas, niveles y otros señaladores.

Los generadores de vapor se clasifican de acuerdo con diferentes índices, pero la clasificación más utilizada es de acuerdo a la posición relativa de los gases de combustión y el agua, en Generadores de Tubos de Agua o de Fuego.

En la época actual se retoman técnicas ya conocidas o se ponen en práctica nuevas, que ayudan al funcionamiento de los Generadores de Vapor. Entre estas técnicas se destacan el uso de

Turbolizadores (que colaboran con el agotamiento de la energía residual en los gases), el uso de Emulsionadores de Combustible (que disminuyen el consumo del mismo) y el uso de Magnetizadores (para disminuir las incrustaciones de las superficies de intercambio energético, al aplicarlo al agua o mejorar las características del combustible al aplicarlo a este).

En el caso que se analiza, el vapor producido por la caldera es distribuido por un sistema que es el que realmente interacciona con el Sistema Tecnológico Principal. Debe entonces medirse la eficiencia de este intercambio de acuerdo con los factores estipulados para Intercambiadores de Calor, Evaporadores y el resto de los equipos encargados de esta función.

Para la evaluación del Generador de vapor, es decir, para determinar su eficiencia puede utilizarse la expresión que relacione al calor útil que recibe el vapor (Q_i) y el calor que pudiera entregarle el combustible (Q_d):

$$\text{EFICIENCIA DE GEN VAP: } (h_{GV}) = \frac{Q_i}{Q_d} \quad (5.1)$$

Q_d se determina conociendo las características del combustible (Potencia Calorífica) y su tratamiento previo.

En caso de utilizar combustibles líquidos, con el tratamiento correspondiente:

$$Q_d = Q_i + h_c + H_{va} \quad (5.2)$$

donde:

Q_i : Valor Calórico del combustible (Potencia Calorífica)

H_c : Entalpía de calentamiento del combustible

H_{va} : Entalpía del vapor de atomización

Estos términos varían de acuerdo con las características del tratamiento previo y el estado de agregación molecular del combustible.

El calor útil puede determinarse por dos vías y estas son de gran importancia para el análisis, ya que siendo dos caminos totalmente independientes, su coincidencia puede ser de gran utilidad al analizar el funcionamiento del Generador de Vapor. Estas dos vías son:

Balance Directo: Se determina el Calor Útil practicando un Balance de Energía directamente en la caldera, teniendo en cuenta todos los aspectos que conciernan directamente al tratamiento, o sea, estados inicial y final, si ocurren o no extracciones, etc. Para realizar las determinaciones es necesario medir valores tales como los flujos y las temperaturas del agua y el combustible, la presión de la caldera, los flujos de extracción, etcétera, todos medibles directamente y con instrumentos tradicionales.

Balance Indirecto: Se determina el Calor Útil evaluando las pérdidas energéticas que ocurren durante todo el proceso. Existen diversos convenios a la hora de analizar estas pérdidas, pero el siguiente, es muy común y puede ser utilizado con buenos resultados:

- **Q₂:** Calor perdido en los gases de escape, producto de su alta temperatura.
- **Q₃:** Energía no liberada por combustión incompleta de carácter químico (alta producción de CO).
- **Q₄:** Energía no liberada por combustión incompleta de carácter mecánico (bajo por ciento (%) de conversión).
- **Q₅:** Pérdidas de calor por radiación y convección a través de las paredes del equipamiento.

Las mediciones que es necesario practicar en este caso son de otra índole y generalmente llevan a conclusiones por vía indirecta. Para tener información de las características de la reacción de combustión hay que tener datos de la composición de los gases de salida (Método ORSAT), medir la temperatura de estos gases, etcétera. Para tener información de Q₅ hay que conocer elementos sobre las características radiantes y convectivas de los equipos, etc.

Se plantea la relación entre los términos energéticos:

$$Q_d = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 \quad (5.3)$$

Ejemplo 5.1:

Determinar la Eficiencia de un Generador de Vapor, del cual pueden medirse los datos siguientes:

- Presión a la que trabaja la caldera: 11 kg/cm²
- Temperatura del agua a la entrada: 53 °C
- Temperatura del combustible a la entrada: 102 °C
- Flujo de extracción de agua: 1 250 L/h
- Flujo de vapor producido: 12,5 t/h
- Por ciento (%) de carga referido a la capacidad máxima: 30 %

Se practica una corrida para evaluar el consumo de agua y combustible, de la cual se extraen los valores siguientes:

Lectura del Flujómetro			
		H o r a Combustible (m ³ /min)	Agua (m ³ /min)
Inicio	10:01	21 159,6	2 845,9
Final	10:06	21 159,7	2 847,2
Difer.	5 (min)	0,1	1,3

El combustible utilizado es fuel oil. Este es atomizado, utilizando una proporción masa del vapor /masa de combustible de 0,05.

Estrategia de solución:

Hay que determinar la Eficiencia del Generador de Vapor:

$$h_{GV} = \frac{Q_l}{Q_d}$$

De acuerdo con las mediciones realizadas hay que utilizar la vía directa:

$$Q_1 = m_v \cdot h_v + m_e \cdot h_e + m_{aa} \cdot h_{aa}$$

donde los subíndices tienen la especificación siguiente:

v: vapor

e: extracción

aa: agua de alimentación

y los términos representan:

m: masa

h.: Entalpía

Para el cálculo del calor del combustible hay que utilizar todos los términos previstos en la expresión correspondiente.

Para complementar el cálculo es necesario buscar en fuentes especializadas los siguientes datos de propiedades físico-químicas:

- $Q_i = 9\,506$ kcal/kg (Valor Calórico del combustible)
- $C_C = 0,45$ kcal/kg (Calor Específico del combustible)

- Densidad del Combustible = $0,94 - 0,000634.(t_c - 15)$
- $h_e = h_{\text{(liquido saturado)}} = 190 \text{ kcal/kg}$
- $H_v = 665 \text{ kcal/kg}$ (Es el mismo valor de h para el vapor de atomización)
- $H_{aa} = 53 \text{ kcal/kg}$
- Volumen específico del agua = $0,0010135 \text{ m}^3/\text{kg}$

Resultado: Realizando todos los cálculos necesarios, apoyados en los Balances de Masa y Energía, se obtiene como resultado final que la eficiencia de este Generador de Vapor es de 86,8 %.

Resumen:

Observe cómo se realizó el análisis utilizando la vía directa, ya que los datos que se ofrecieron así lo indicaban. Si de este propio sistema se realiza un análisis por vía indirecta el resultado debe ser similar, aunque las mediciones deben ser otras, esto pudiera servir para analizar las posibles vías de pérdidas que existen en un Generador de Vapor y en caso de coincidencia de ambos métodos, tener la certeza de que son estas realmente. La vía indirecta es mucho más compleja debido a las mediciones que conlleva y por lo tanto, menos practicada.

CICLOS DE POTENCIA

El ciclo no es más que una serie de procesos consecutivos que comienzan y terminan en el mismo estado. Se denomina ciclo reversible a aquel en que todos sus procesos lo son individualmente. El objetivo del Ciclo de Potencia es la obtención de un Trabajo, que pueda utilizarse para una función específica en un Sistema Tecnológico Complejo, que va desde mover una máquina hasta la producción de energía eléctrica.

Balance de Energía en el Ciclo:

$$DH = 0 \quad Q_n = W_n \quad (5.4)$$

donde:

Q_n : Calor neto (suma de los calores de cada proceso)

W_n : Trabajo neto (suma de los trabajos de cada proceso)

La Eficiencia de un Ciclo de Potencia se determina como la relación que existe entre el trabajo que es capaz de entregar y la energía que se le suministra para estos fines. El trabajo puede ser medido a diferentes niveles, propios del equipo que lo genera, y la energía suministrada puede ser considerada como la del vapor generado en este sistema, o llegar -en los casos más extremos-

del análisis al Valor Calórico del combustible que es en última instancia la fuente suministradora. De acuerdo con el nivel de profundidad con que se realice el análisis será el grado de idealidad de este parámetro. Independientemente de la importancia que tiene el Ciclo de Carnot como patrón de comparación, el ciclo ideal con más posibilidades de reproducción a escala industrial es el Ciclo de Rankine, el cual es representado en la figura 5.2 y consta de los equipos siguientes:

- **Generador de Vapor** (estudiado anteriormente)
- **Turbina** (equipo que se encarga de convertir la entalpía del vapor en Trabajo útil, a la vez que lo agota, llevándolo hasta cerca de la zona de vapor saturado).
- **Condensador** (equipo que convierte el vapor en líquido saturado para facilitar su paso a la caldera).
- **Bomba** (equipo impulsor del agua hasta la caldera para su conversión nuevamente en vapor y cierre del ciclo).

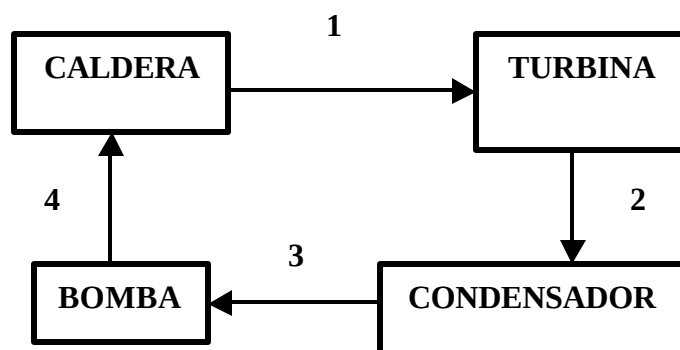


Figura 5.2. Etapas del Ciclo Rankine

Aplicación de los Balances Energéticos en cada etapa del Ciclo:

Etapas	Características	Balance de energía
Generación de vapor	Presión constante	$Q = \Delta H$
Turbina	Adiabático ($S = \text{Cons}$)	$W = - \Delta H$
Condensación	Presión constante	$Q = \Delta H$
Bombeo	Adiabático ($S = \text{Cons}$)	$W = - \Delta H$

Si para la realización de estos balances se toman las propiedades del fluido de servicio, el análisis será ideal, respecto al sistema tecnológico, ya que se supone que todos los procesos ocurren con 100 % de eficiencia. Las propiedades del fluido pueden considerarse a partir del comportamiento ideal, al trabajar con ecuaciones de estado generales, o con ciertos rangos de realidad al trabajar con datos de la literatura, determinados específicamente para el fluido en cuestión.

Como es lógico suponer, a cada equipo por separado puede efectuársele un análisis de eficiencia y obtener resultados específicos para la etapa en cuestión. Esto puede ayudar a mejorar el funcionamiento del ciclo y contribuir a un análisis integrado, cuando se determine la eficiencia del ciclo completo. La eficiencia total será la relación entre el Trabajo Neto (diferencia entre el de la turbina y la bomba) y el Calor Absorbido en la caldera. Si al hacer los cálculos solo se utilizan los valores de las propiedades del agua como fluido de servicio se obtendrá la **Eficiencia Ideal**, si el trabajo que se utiliza es el que realmente resulta para el funcionamiento del equipo del proceso o generación eléctrica y se toma como calor ganado el que pudiera aportar el combustible, entonces se obtendrá la **Eficiencia Real**. Mientras más cerca estén estos valores mejor será el funcionamiento del sistema en cuestión.

Tanto para uno como para otro análisis hay que auxiliarse de los Balances de Masa y Energía y su combinación. Para el primer caso, el balance en cuestión se practica en el fluido de servicio y se aborda desde un punto de vista ideal respecto al funcionamiento, ya que se puede practicar con datos reales de las propiedades del fluido. Para la segunda situación, el estudio se realiza en la parte que corresponde al Sistema Tecnológico Complejo, con datos ideales o reales de las propiedades físicas, lo que en ocasiones implica trabajar con datos de diseño, como son las eficiencias propias de cada equipo en particular.

Ejemplo 5.2

Un Ciclo Rankine utiliza agua como sustancia de trabajo. Se adjunta una tabla con las propiedades de cada estado. Determine la Eficiencia.

Corriente	P (MPa)	T (°C)	h (kJ/kg)	S (kJ/kg.K)	Estado
Salida de caldera	9,87	310	2 725	5,616	V.S.
Salida de la turbina	0,00958	45	1 772	5,616	Mezcla V-L
Salida del condens.	0,00958	45	188	0,638	LS
Salida de la bomba	9,87	45	198	0,638	L. Subenfr.

Solución:

$$W_{neto} = W_t - W_b = -(h_2 - h_1) - (h_4 - h_3) = [(1772 - 2725) - (198 - 188)] = 943 \frac{kJ}{kg}$$

$$Q_{abs} = h_1 - h_4 = 2725 - 198 = 2527 \frac{kJ}{kg}$$

$$h = \frac{W_{neto}}{Q_{abs}} \cdot 100 = \frac{943}{2527} \cdot 100 = 37,32 \quad \%$$

Resumen:

Observe cómo en la determinación de eficiencia se combinan la propia expresión que relaciona el calor y el trabajo con los Balances de Energía que permiten su evaluación. En esta caso se ofrecen como datos las propiedades físicas; estas pueden determinarse de los diagramas o tablas correspondientes.

COMPRESIÓN DE GASES

La Compresión de Gases es un proceso termodinámico que permite aumentar la presión de un gas, al pasar por un equipo (compresor), el cual necesita que se le suministre una energía de una fuente exterior para su funcionamiento. El proceso puede realizarse por diferentes vías, pero las condiciones de idealidad llevan a una dos formas de trabajo: Adiabático (Isentrópico, para el caso que el proceso sea reversible) o Isotérmico. Al hacer un análisis en condiciones reales, es preferible un proceso Isotérmico, por el menor consumo energético de este. En condiciones de trabajo a escala industrial es más fácil acercarse a un comportamiento Isentrópico. En los casos más generales lo que se logra es un comportamiento intermedio, es decir Politrópico.

Al aplicar el Balance de Energía, se obtiene: $DH = Q - W$ y para el caso de procesos Isentrópicos:

$$W = - DH \quad (5.5)$$

Al aplicar este mismo balance en condiciones reales hay que tener presentes las pérdidas por los efectos de fricción, tanto mecánica como del fluido, y las pérdidas energéticas por deficiencias en el aislamiento, es, por tanto necesario afectar los valores energéticos por una serie de Eficiencias que se establecen en cada intercambio. La Eficiencia Total para un proceso de Compresión viene dada por:

$$h_s = h_m \cdot h_{is} \quad (5.6)$$

$$h_{is} = \frac{\Delta H_s}{-W_i} \quad y \quad h_m = \frac{W_i}{W_b} \quad (5.7)$$

donde:

W_i : Trabajo indicado de Compresión

W_s : Trabajo entregado por la fuente

h_m : Eficiencia Mecánica

h_{is} : Eficiencia Indicada

La Eficiencia Mecánica es generalmente superior a 0,8 y la Eficiencia Indicada varía entre 0,7 y 0,9. Una vía muy utilizada para mejorar la Eficiencia de la Compresión, es realizar el proceso en más de una etapa con enfriamiento intermedio, donde este efecto de la mejora, debe combinarse con los costos necesarios para instalación, funcionamiento y mantenimiento del equipamiento.

REFRIGERACIÓN

El objetivo de la Refrigeración es producir una región a una temperatura inferior a la de la atmósfera. El resultado neto es la absorción de calor de la región de baja temperatura y su cesión a la zona a temperatura más elevada de los alrededores o al medio refrigerante disponible. Los Ciclos de Refrigeración tienen en común la obtención de una región fría por vaporización de un fluido refrigerante, en un evaporador a baja temperatura y presión. En los Ciclos de Refrigeración por Compresión se consume cierta Energía Mecánica, para comprimir el vapor que sale del Evaporador de modo que el calor absorbido en el Evaporador pueda ser entregado en el Condensador a un nivel térmico superior. En el Ciclo se cede calor con condensación y el Ciclo se completa con una Expansión estrangulada a Entalpía constante hasta una zona de menor temperatura y presión. En la figura 5.3 se representa esquemáticamente un Ciclo de Refrigeración por Compresión y en ella pueden observarse las cuatro etapas básicas que lo componen: Evaporación del Refrigerante (absorción de calor a bajas temperaturas), Compresión del Refrigerante, Condensación (entrega de calor en la zona de altas temperaturas) y Expansión del Refrigerante para llevarlo a las condiciones iniciales

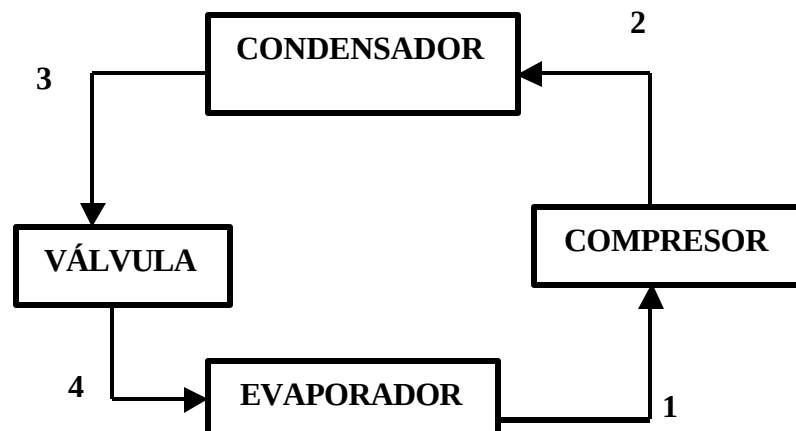


Figura 5.3. Esquema de un Ciclo de Refrigeración

A continuación se presenta la aplicación del Balance de Energía a cada una de las etapas del Ciclo de Refrigeración:

Etapas	Características	Balance de energía
Evaporador	P = Constante	$Q = \dot{D}H$
Compresor	Isentrópico	$W = - \Delta H$
Condensador	P = Constante	$Q = \Delta H$
Expansión	Isentálpico	$\Delta H = 0$

Para la Eficiencia de las máquinas de refrigeración se utiliza un coeficiente denominado de funcionamiento (COP), el cual se define como el cociente entre el Calor absorbido en el Evaporador y el trabajo realizado sobre el fluido en el proceso de compresión.

Eejmplo 5.3

Determine la eficiencia de un ciclo de refrigeración por compresión que trabaja con Freon 12 para el cual se ofrecen las propiedades en los estados intermedios entre equipos.

Salida del:	P (kPa)	T (°C)	h (kJ/kg)	Estado
Evaporador	914	-40	73,50	VS
Compresor	9 685	43,3	91,60	V Sobrecal
Condensador	9 685	26,7	26,28	LS
Válvula	914	-40	26,28	Mezcla V-L

Solución:

$$Q_{\text{abs}} = h_1 - h_4$$

$$W_{\text{compr}} = - (h_2 - h_1)$$

$$\text{Eficiencia} = \text{COP} = - \left(\frac{Q_{abs}}{W_{comp}} \right) = - \left(\frac{73,50 - 26,28}{(73,50 - 91,60)} = 2,62 \right)$$

Resumen:

Observe el valor, que debe ser un número mayor que 1. En este caso se ofrece el valor de las propiedades, generalmente estas se determinan partiendo diagramas o tablas.

ENERGÍA DE FUENTES RENOVABLES

Un tema muy en boga en la época actual es el agotamiento paulatino de las fuentes clásicas de energía y la necesidad de buscar formas alternativas para ir sustituyéndolas poco a poco y disminuir la dependencia de las mismas.

Haciendo un poco de historia se llega a conocer que la acumulación de material orgánico generó lo que se conoce como Fuentes Energéticas Fósiles, que de acuerdo con su estado de agregación constituyen el carbón (sólido), el petróleo (líquido) y el gas natural. Estos combustibles cubren cerca del 90 % de la necesidad mundial, pero su uso indiscriminado en las últimas décadas ha hecho disminuir las reservas hasta valores que se consideran críticos, acrecentándose las dificultades al utilizarlos ineficientemente y con el daño inconsciente al entorno que trae aparejado. Estas fuentes además de agotables y fuertemente contaminantes se encuentran concentradas en pocas regiones de la Tierra y en manos de unas pocas multinacionales.

El consumo per cápita de energía en el mundo es de alrededor de 2 kW-año, pero su reparto no es uniforme, ya que mientras en Europa se utilizan más de 6 y en los Estados Unidos supera los 11, en los países pobres no alcanza los 200 W-año. El despilfarro energético llega en los países industrializados hasta tal punto, que de la energía global disponible se pierde 30 % en las fuentes primarias, 10 % en el traslado y 30 % por concepto de uso, por lo que solo es posible aprovechar un 30 %.

Todos estos elementos llevan a la conclusión de que es necesario ir sustituyendo paulatinamente las fuentes energéticas fósiles por vías más estables y sostenibles y que ocasionen un mínimo

daño al entorno. En la VII Cumbre de Países No Alineados, efectuada en Nueva Delhi en 1983, Fidel Castro, en representación de la parte cubana planteó: “Luchar resueltamente por una solución estable y definitiva de las necesidades del Tercer Mundo; tomando en cuenta, además del petróleo, la utilización conjunta de otras fuentes de energía renovables”.

La fuente básica de la energía renovable es el sol y su efecto sirve de motor de los ciclos naturales, que se constituyen con una sucesión de procesos de transformación energética, tales como el calentamiento de la Tierra, la evaporación del agua, el desplazamiento de las masas de aire, el almacenamiento producto de los procesos biológicos, etcétera.

Los recursos energéticos mundiales a partir de fuentes renovables se estiman en los valores que se exponen a continuación:

Fuente	TEP/año
Solar	$9,8 \cdot 10^{13}$
Eólica	$1,4 \cdot 10^{10}$
Biomasa	$2,8 \cdot 10^9$
Hidráulica	$1,7 \cdot 10^9$
Del mar: mareas	$1,9 \cdot 10^9$
Olas	$1,7 \cdot 10^9$
Gradientes térmicos	$2,8 \cdot 10^{13}$
Geotérmica	$2,3 \cdot 10^{16}$

TEP: Tonelada Equivalente de Petróleo: Corresponde a la energía suministrada por la combustión de una tonelada de petróleo y es equivalente a $12 \cdot 10^3$ kW-h.

Las pretensiones de este acápite son discutir cada una de las fuentes renovables fundamentales, aportando aspectos prácticos que permitan la evaluación de su uso.

Solar

La radiación solar es la fuente principal de energía primaria. Es inagotable, no contaminante, su distribución es uniforme y la disponibilidad es superior a las necesidades del hombre. Su efecto produce además los procesos naturales de calentamiento terrestre, el movimiento de los fluidos tales como el aire y el agua, la iluminación, la producción de biomasa, etcétera.

La energía solar representa unos $1\,353\text{ W/m}^2$ y de ella el 7 % constituyen los rayos ultravioletas, 47 % luz en el espectro visible y el resto (46 %) son rayos de la banda infrarroja. Al atravesar la atmósfera solo llegan a la Tierra unos 900 W/m^2 con la siguiente distribución: 3 % UV, 40 % visible y 57 % IR. Este valor de 900 W/m^2 representa unas 2 000 veces el consumo energético mundial. Un país como Cuba recibe diariamente una energía solar equivalente a 55 millones de toneladas de petróleo.

La energía solar se puede aprovechar con cierta eficiencia utilizando los sistemas de captación. Un ejemplo de estos equipos es el calentador de agua cuyo elemento básico es un tubo de 15-20 cm de diámetro, pintado de negro. Varios de estos tubos son colocados en una caja y se cubren con vidrio u otro material transparente que permita el paso de la radiación solar. La pintura negra permite absorber mejor la energía solar, evitando su reflejo y el vidrio no permite salir la radiación IR. Si además se limita o elimina la circulación de aire se obtiene un dispositivo de una eficiencia energética considerable. Estos calentadores son llamados compactos y realizan dos funciones simultáneas: captar y almacenar energía. Con ellos se logran eficiencias de más de 60 %. Un tubo de 15 cm de diámetro y 6 m de longitud puede suministrar 125 L/día de agua a 45 °C, suficiente para el uso de una vivienda.

Si el fluido es un aceite especial existen aditamentos especiales para la concentración de los rayos solares que logran temperaturas del orden de los 400 °C. Esta es la base del funcionamiento de centrales térmicas para la operación del generador de vapor que antecede a la turbina del ciclo clásico de potencia. En países europeos, California y México ya existen centrales de este tipo.

Otro dispositivo que permite utilizar de forma controlada la energía que viene del sol son los secadores, que pueden reportar eficiencias de hasta del 70 %. En otros planos, tales como el arquitectónico, un diseño adecuado de una casa puede contribuir a su iluminación y climatización sin incurrir de forma apreciable en otros consumos energéticos.

Un elemento interesante referente a la captación directa de la energía solar es el **efecto invernadero**. Una pequeña porción de la radiación solar corresponde a la zona espectral del infrarrojo lejano. Los cuerpos al calentarse emiten energía, parte de la cual está también asociada a la zona del espectro correspondiente al infrarrojo lejano. La radiación que atraviesa los vidrios calienta el interior del local, efecto incrementado por la energía que emana de los cuerpos calientes en el interior del mismo, como la radiación IRL es incapaz de atravesar el vidrio, se refleja o se absorbe por este, quedando atrapada en el interior y provocando un aumento de la temperatura. Un local con paredes de vidrio es una trampa de calor. Este fenómeno bien aprovechado trae consecuencias positivas y su uso es bien utilizado en calentadores de agua, cocinas solares, secadores solares, etc. y es el que de forma natural permite que parte de la energía captada durante el día en el planeta quede atrapada en las capas inferiores de la atmósfera provocando un ambiente cálido y agradable.

Efecto Fotovoltaico

El efecto fotovoltaico se produce al incidir la luz solar sobre materiales semiconductores, generando un flujo de electrones en su interior. Se crean de forma artificial dos regiones de diferente concentración electrónica utilizando sustancias dopantes (fósforo o boro). Esta diferencia electrónica provoca un campo electrostático constante que origina un flujo electrónico en el sentido que se desee. Cada una de las zonas diferenciadas se comporta como un polo positivo (P) o negativo (N) y el conjunto se manifiesta como una pila. En cada cara se coloca un contacto metálico, dando forma de rejilla a la que recibe la radiación y continúa a la otra cara. Las celdas o células fotovoltaicas transforman la radiación solar en electricidad y puede alcanzarse una eficiencia de conversión entre el 10 y el 15 %, aunque en los últimos tiempos se han fabricado dispositivos que llegan hasta el 20 %. Las técnicas de fabricación de celdas FV son similares a las usadas en semiconductores. Se utilizan celdas de silicio monocristalino, policristalino o amorfo y son conectadas en módulos para obtener potencias de un valor considerable. El silicio es un material abundante, representando el 20 % de la corteza terrestre.

Los factores principales considerados en la evaluación de una celda FV de silicio son su área de exposición, la tensión y la densidad de corriente eléctrica que entrega y la eficiencia de su conversión. LL. Kazmerski reporta algunos valores para celdas elementales de los cuales se ofrecen los extremos máximos y mínimos del rango analizado:

Silicio	Área (cm²)	V (mV)	J (mA/cm²)	% Efic.
Monocristalino	4,00	709	40,9	24,0
	1,02	600	31,6	15,4
Policristalino	1,00	636	36,5	18,6
	100,00	610	36,4	17,2
Amorfo	4,04	699	37,9	21,1
	0,12	536	26,0	9,6
Módulo	1,6			26,8
	20,0			21,6

Nota: Las mediciones fueron realizadas a 25 °C y una iluminación equivalente a 1 000 W/m², según convenio internacional.

Existen muchas aplicaciones, pero las más comunes son las relacionadas con dos grandes grupos:

- **Conectados a red:** Centrales fotoeléctricas o Integradas en edificios.

- **Aisladas de la red:** Electrificación rural, agro-ganaderas, bombeo, telecomunicaciones, alumbrado, señalización y alarma, etcétera.

A continuación se presentan algunos aspectos económicos relacionados con el equipamiento y sus principales aditamentos, es decir, módulos, reguladores y acumuladores:

Costo de instalación de un módulo:

Capacidad (kW)	0,04	2	4	6	8	10	12
$\frac{USD}{W}$	16-32	12	10	8	7	6,4	4,8

Costo de instalación de los reguladores:

Nº de módulos	0-10	10-30	>30
USD	160	480	1120

Costo de los acumuladores:

Capacidad (Ah)	100	200	300	400
USD	160	400	640	800

Un sistema de bombeo tiene un costo aproximado de 4 000 USD/Unidad.

Eólica

La velocidad del viento es aprovechada en una de dos aplicaciones, la transformación en energía mecánica (aeromotor) o eléctrica (aerogenerador), dentro del primer uso el más generalizado es el bombeo de agua. Las máquinas o turbinas eólicas son equipos compuestos principalmente por la torre, el rotor y el generador eléctrico, para el caso en que este sea su uso. Las variantes más desarrolladas son las máquinas de eje horizontal, en las que el rotor gira en el plano perpendicular al viento y se orienta automáticamente y las de eje vertical, en las cuales el rotor gira en el mismo plano del viento y por tanto no necesita orientación. En ambos casos los rotores están compuestos por aspas como cualquier turbina, cuyo número varía de acuerdo con las características del diseño del equipo. Los primeros alcanzan potencias de 300-400 kW, aunque se pueden obtener valores de hasta 600 con rotores de hasta 30 m de diámetro, mientras los segundos no rebasan los 10 kW y los rotores son de alrededor de 10 m de diámetro.

Las máquinas eólicas se caracterizan por un grupo de parámetros, siendo los más importantes:

- **Velocidad de arranque:** Velocidad mínima del viento que hace girar el mecanismo.
- **Velocidad de conexión:** Velocidad mínima para generar potencia.
- **Velocidad nominal:** Velocidad mínima a la que se obtiene máxima potencia.
- **Velocidad de frenado:** Velocidad máxima que soporta.
- **Área de captación:** Superficie perpendicular al viento.

Se ha demostrado que aproximadamente la potencia del aerogenerador varía proporcional a la tercera potencia de la velocidad del viento, coincidente con la velocidad nominal de la máquina (entre 7 y 12 m/s).

Un análisis económico preliminar reporta que en máquinas grandes, de hasta 600 kW, el costo del equipamiento alcanza los 1 200 USD/kW instalado, las máquinas de potencia inferior a 100 kW pueden costar hasta 3 000 USD/kW, y las unidades menores de 10 kW llegan a costar hasta 5 000.

Hidráulica

El uso de la energía hidráulica se fundamenta en tres aspectos elementales:

1. El relacionado con el ciclo hidrológico, provocado por la energía solar.
2. Las corrientes marinas, subterráneas y superficiales.
3. El gradiente térmico de los océanos.

El primer efecto tiene su base en las diferencias de nivel natural o artificial de los depósitos de agua en la superficie terrestre. Los parámetros principales a evaluar son el caudal disponible y el desnivel: gran altura (> 100 m), caída mediana (entre 20 y 100 m) y la pequeña caída (entre 5 y 20 m). Este desnivel imprime al agua depositada una energía potencial (función de la masa y la altura) capaz de poner en funcionamiento una turbina colocada en la base del depósito. Los equipos más utilizados son las turbinas Kaplan (pequeños desniveles) y las Pelton (para lagos y grandes reservas de agua). El futuro está sustentado en micro y minicentrales locales con el desarrollo de energía en valores no mayor de 1 MW.

Las corrientes marinas provocan un movimiento periódico y alternativo de ascenso y descenso de las aguas, producido por acciones del sol y la luna (mareas) y el desplazamiento mecánico (olas). Una central maremotriz puede ser de **efecto simple**: llena el depósito durante la marea ascendente a través de compuertas, espera el cambio de nivel al bajar la marea y acciona las turbinas utilizando la diferencia de altura; o de **doble efecto** si la turbina trabaja en el doble sentido, aprovechando el efecto del llenado. El movimiento de las olas puede aprovecharse de forma activa, o pasiva con un sistema fijo en la costa o el fondo para extraer la energía de las partículas. Finalmente, es posible aprovechar, para accionar turbinas, el movimiento convectivo producido por la diferencia de temperaturas entre la superficie y zonas profundas del océano. La vía de las centrales maremotérmicas es en extremo cara y solo ha sido utilizada por países de avanzado desarrollo. En 1994 solo el 5 % de la electricidad consumida en la Unión Europea era producida por esta fuente energética.

Geotérmica

Esta fuente se origina producto de la desintegración espontánea natural y continua de isótopos radioactivos que existen en pequeñas proporciones en las rocas naturales (uranio, potasio y torio). El calor tiende a liberarse, pero se almacena debido a la baja conductividad térmica de los materiales involucrados.

Se denomina **gradiente geotérmico** a la variación de temperatura con la profundidad:

Gradiente geotérmico normal: $\frac{\Delta T}{\Delta Z} = -\frac{1}{33}$ expresado en (°C/m)

Flujo geotérmico: $\phi = -K \times \frac{\Delta T}{\Delta Z}$, donde K es la Conductividad Térmica

Los yacimientos geotérmicos se clasifican de acuerdo con su naturaleza en tres grupos:

1. Sistemas hidrotérmicos, que a su vez de acuerdo con la fase predominante pueden ser de vapor o de agua y de acuerdo al contenido energético, de alta o baja temperatura.
2. Sistemas geopresurizados, que a su vez se subdividen en los de metano, agua caliente o de presión hidráulica.
3. Sistemas de roca caliente.

E. Barbier reporta datos de 1996 donde se observa el uso de la energía geotérmica referidos a la capacidad de producción de electricidad total instalada (%): USA = 0,4; Japón = 0,2; Italia = 1,0; El Salvador = 14,7; Filipinas = 21,3; Nicaragua = 15,2 y Costa Rica = 5,8.

Biomasa

Se conoce como Biomasa al conjunto de materiales generados a partir de la fotosíntesis o en la cadena biológica. Es el modelo básico de captación y acumulación de energía solar. Es una fuente renovable con almacenamiento natural (Materia orgánica = Energía Solar almacenada = Energía de la Biomasa). La Biomasa se considera primaria si es de origen vegetal y secundaria si es animal. Los usos más comunes de la Biomasa como fuente energética son a través de los residuos o a partir de cultivos utilizados directamente para este fin.

Los residuos se clasifican en tres grandes grupos de acuerdo con su origen:

1. Primarios o agrarios: agrícolas (paja y fibra), forestales (serrín y virutas) o ganaderos (estiércol, mataderos, etc.).
2. Secundarios: Producto de transformaciones industriales.
3. De consumo: fracción orgánica de sólidos urbanos y lodos de depuración de aguas residuales.

Existe una gran variedad de cultivos energéticos entre los cuales sobresalen:

- Tradicionales: cereales, caña, sorgo, maíz, forestales, etc.

- Poco frecuentes: pastos, cardos, patata o topinambur, etc.
- Acuáticos: algas uni y pluricelulares.
- Plantas productoras de combustibles líquidos: producen sustancias que con tratamientos sencillos adquieren propiedades como combustibles. Entre ellas se encuentran diversas palmas, el árbol del caucho, etcétera.

Existen tres vías fundamentales para transformar la Biomasa en Energía:

1. **Extracción directa:** obtención de combustibles diversos. Como compuestos auxiliares para la extracción se utilizan hexano, acetona y benceno, los que son separados y reciclados al proceso. Como productos finales se obtienen aceites, polifenoles, hidrocarburos y residuos ricos en proteínas.
2. **Vía seca:** Procesos termoquímicos de combustión, gasificación o pirólisis. La gasificación puede realizarse con aire u oxígeno puro. Para el primer caso se obtiene un gas pobre basándose en CO, H₂ y N₂ y en la segunda opción el resultado es un gas de síntesis rico en metano, CO e H₂ con posibilidad de utilizarlo directamente o en la producción de metanol y gasolina. La pirólisis, realizada en ausencia de oxígeno ofrece como resultado combustibles sólidos (C, alquitrán y cenizas), líquidos (hidrocarburos complejos) y gaseosos (H₂, CO e hidrocarburos). Una opción es la combustión directa de la Biomasa en un generador de vapor como equipo independiente o como parte integrante de un ciclo de potencia.
3. **Vía húmeda:** Procesos bioquímicos por vía fermentativa (aeróbica) o digestión anaerobia. La fermentación aeróbica permite obtener etano en un proceso más o menos complejo, de acuerdo con la materia prima utilizada (azúcares, almidón o celulosa) y la digestión anaerobia se realiza con bacterias acidogénicas o metanogénicas, ofreciendo entre los productos finales compuestos de alto poder calórico como el gas metano.

Una propiedad importante de la Biomasa es su **valor calórico**. Una vía efectiva para la evaluación del mismo es considerar la biomasa como un compuesto del tipo celulosa (C_xH_yO_z), con x = 6, y el resto de los subíndices determinados de acuerdo con la composición expresada en por ciento (%) peso y un peso fórmula entre 145 y 162. Analizar las características de su reacción de combustión completa y obtener valores como los propuestos por Cargnelutti y colaboradores en un rango comprendido entre 17 158 y 19 253 kJ/kg.

Posibilidades de almacenamiento de la energía renovable

La única fuente renovable de energía que constituye un sistema natural de almacenamiento es la Biomasa, todas las demás requieren de sistemas complementarios para este fin. Los parámetros a tener en consideración son las cantidades de energía y el tiempo de almacenamiento. Los sistemas de almacenamiento se clasifican en **Térmicos** (agua-vapor, grava, tierra, etc.), **Químicos y Electroquímicos** (baterías), **Mecánicos** (resortes, compresores de gas, bombas de agua, etc.) y **Eléctricos y Magnéticos** (capacitores).

PROBLEMAS PROPUESTOS

1. En el tema 1 se sugirió la esquematización de un Sistema Tecnológico Complejo, en otros temas se indica que el análisis de los aspectos orientados sea aplicado a este sistema. A continuación analice los Sistemas Auxiliares que debe poseer el proceso elegido para que se cumplan las exigencias energéticas. Plantee las relaciones de intercambio energético del STC con los Sistemas Auxiliares que Ud. propone y calcule el consumo de portadores energéticos propios de su sistema.
2. Analice la posibilidad de sustitución de algunos portadores energéticos del STC elegido por Ud. por una forma de Energía de Fuente Renovable.

6. SIMULACIÓN

INTRODUCCIÓN

Para el análisis del comportamiento de una instalación fabril es muy práctico y cómodo disponer de un Modelo de su Comportamiento que permita efectuar los posibles cambios, sin afectar el sistema. Este modelo debe representar lo mejor posible las características de dicha instalación y generalmente está conformado por las ecuaciones que rigen las regularidades del comportamiento, por lo que de forma elemental puede conformarse a partir de Balances de Masa y Energía.

Como se habrá podido observar en el transcurso del estudio que se ha venido realizando, resulta extremadamente complejo realizar un análisis de Balance de Masa y Energía en un Sistema

Tecnológico Complejo, u obtener un modelo de comportamiento, utilizando la intuición en la elección de los Sistemas de Trabajo y los métodos clásicos en la conformación de los Sistemas de Ecuaciones.

Existen técnicas de Modelación Matemática que permiten agilizar estos análisis, garantizando simultáneamente la calidad de los resultados y simulando adecuadamente el sistema objeto de estudio.

ESTIMACIÓN DE MODELOS POR MÉTODOS MANUALES

Aunque tiene cierta complejidad, el Modelo de Comportamiento de un sistema puede ser obtenido por métodos manuales, incluso para el caso de Sistemas Tecnológicos Complejos. El principio de determinación se basa en evaluar los **grados de libertad** del sistema, es decir, el número de **variables** que hay que especificar para que un sistema de ecuaciones tenga solución.

Para **Sistemas Simples** los grados de libertad (NL) se determinan como la diferencia entre la cantidad de variables (NV) y la de ecuaciones del sistema (NE): ($NL = NV - NE$). Para procesos en los que ocurre reacción química, cada reacción suma una nueva incógnita debido a su grado de conversión individual. Si NL es igual a cero, el sistema tiene solución y si el sistema de ecuaciones es lineal la solución será única. Si NL es mayor que cero, hay que especificar una cantidad NL de variables como parte de la definición del sistema. Las variables se dividen con este fin en dos grupos: las especificadas externamente (variables de diseño) y las calculadas al resolver el sistema (variables de estado). Si el número de grados de libertad es menor que cero, esto implica que hay más ecuaciones que incógnitas y el sistema estará sobredefinido, por lo que hay que analizar la situación real, indagar la razón de la sobredefinición y comprobar su certeza, pues en ocasiones se cometen errores de apreciación y es muy común encontrar situaciones como el planteamiento de tres balances de masa en sistemas con dos componentes.

Para **Sistemas Complejos** se determinan los grados de libertad sumando los NL individuales de cada sistema componente ($\sum NL_i$) y restándole dos términos: las variables de enlace ($\sum NV_e$), o sea, las comunes a dos unidades y las relaciones adicionales (RA) que pueden aparecer como parte de la información del comportamiento del sistema:

$$(NL)_{TOTAL} = (\sum NL_i) - (\sum NV_e) - SRA$$

Para resolver esta situación se propone la metodología siguiente:

1. Dibujar el Diagrama de Flujo del sistema.
2. Determinar NL para cada etapa (de acuerdo con las operaciones componentes)
3. Determinar $(NL)_{TOTAL}$.

Como en el caso de los sistemas simples, si $(NL)_{TOTAL} = 0$, el proceso está bien especificado y el sistema de ecuaciones tendrá solución, pero si el número de grados de libertad es mayor que cero hay que especificar una cantidad de variables igual a $“(NL)_{TOTAL}”$.

Ejemplo 6.1

La deshidrogenación en fase gaseosa de butano a buteno se realiza en un reactor catalítico con 93 % de conversión, de acuerdo con la siguiente reacción química: $C_4H_{10} = C_4H_8 + H_2$. El efluente del reactor se alimenta a un proceso de separación múltiple. Una de las corrientes de salida contiene todo el hidrógeno, 95 % del buteno y 1 % del butano de la salida del reactor. La otra corriente de salida del separador es reciclada al reactor. Establezca un modelo para calcular la cantidad de cada componente en cada corriente sobre la base de 100 moles de butano fresco alimentado.

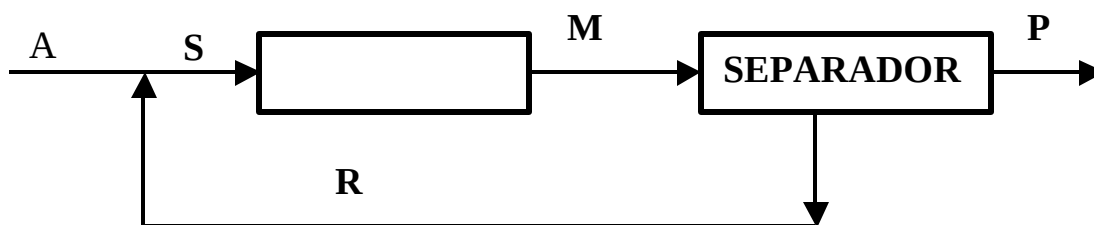


Figura 6.1. Diagrama de Flujo del Ejemplo 6.1

Solución:

Se pretende determinar cuál es el Modelo, por lo que se sugiere como solución establecer cuántas y cuáles son las ecuaciones del sistema. Se utilizará la siguiente nomenclatura: n_i ..moles de un componente. (1-butano, 2-buteno, 3-hidrógeno). La tabla 1 muestra el análisis que se realiza y en ella aparece para cada uno de los sistemas utilizados (coincidente con las etapas del proceso) la cantidad de variables (especificando cada una de ellas), las ecuaciones de que se puede disponer y como consecuencia los grados de libertad, tanto de las etapas como del proceso general. Es función del analista elegir **cuáles** ecuaciones utilizará de todas las posibles, ya que en ocasiones es posible utilizar más de una.

Tabla 1. Solución del Ejemplo 6.1

Sistema	NV y NE	NL
Punto de mezcla	NV = 4 (n_1S, n_2S, n_1R, n_3R)	4-2=2
	NE = 2 (2 Balances de Masa)	
Reactor	NV = 5 (n_1S, n_2S, n_1M, n_2M y n_3M)	5-3+1=3
	NE = 3 (3 Balances de Masa)	
	Ocurre una reacción química	
	NV=8 ($n_1M, n_2M, n_3M, n_1R, n_3R, n_1P, n_2P, n_3P$)	8-3-2=3

Separador	NE = 3 (3 Balances de Masa)	
	RA = 2 (Composición de P)	
Proceso total	Nve = 7 (Componentes en S, M y R)	2+3+3-7-1=0
	RA = 1 (% de conversión)	

SIMULACIÓN MODULAR SECUENCIAL

Para el caso de Sistemas Complejos es aconsejable utilizar métodos que agilicen las operaciones. Existen muchas propuestas dirigidas a este fin. Felder y Ruseau proponen el uso del Método de Simulación Modular, que se basa en la partición de un proceso en Bloques de Operación, que generalmente están asociados a Operaciones Básicas o Auxiliares, según fue discutido en el primer tema. Cada bloque se resuelve individualmente de acuerdo con los Balances de Masa y Energía y finalmente se integran las ecuaciones, obteniéndose un modelo para todo el proceso, siguiendo las orientaciones emitidas en el epígrafe anterior, respecto a los grados de libertad para la solución de sistemas de ecuaciones.

Ejemplo 6.2

Dividir el Proceso mostrado en el siguiente Diagrama de Flujo en **Bloques de Partición**, que representen las operaciones que ocurren en el mismo.

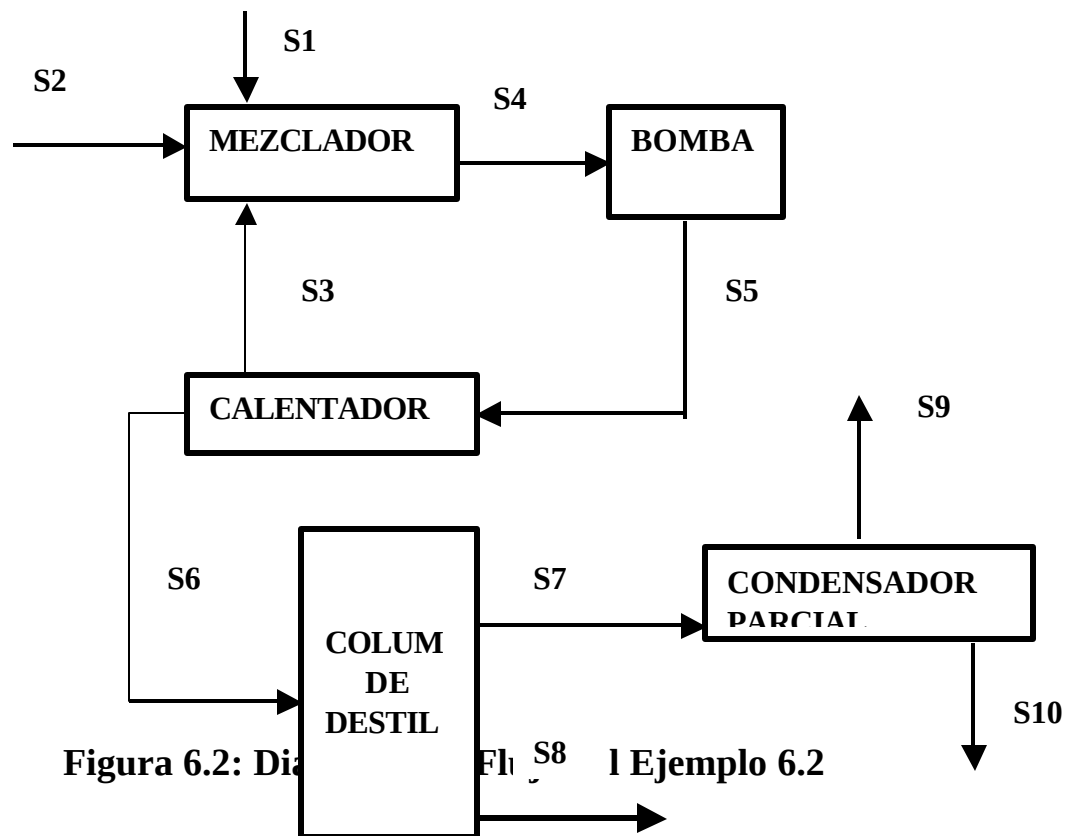


Figura 6.2: Diagrama de Flujo para el Ejemplo 6.2

Solución:

Deben existir seis Bloques de Partición:

1. Mezclador de S1 y S2
2. Mezclador del resultado de S1 y S2 (SA) con S3
3. Bomba
4. Calentador
5. Columna de destilación
6. Condensador Parcial

El resultado aparece representado en la figura 6.3.

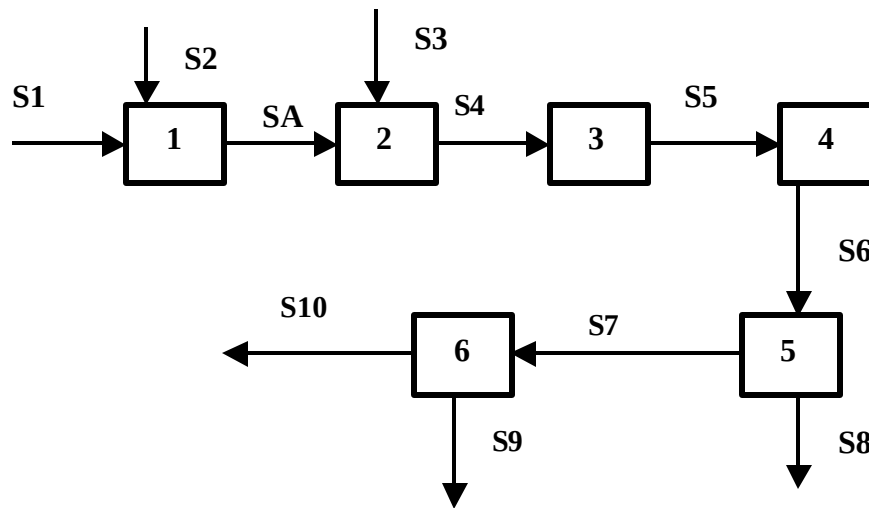


Figura 6.3. Solución del Ejemplo 6.2

Sistemas c

Para el caso de Sistemas Complejos con Reciclos y(o) Desvíos, y donde no sea posible especificar todas las variables que hagan soluble el sistema, es necesario utilizar un método iterativo que se basa en asumir una de las variables desconocidas, resolver el modelo con el fin de recalculas la variable y volver a empezar a partir del ajuste de la variable, hasta que converjan sus valores. En el Diagrama de Flujo surge un nuevo bloque para la convergencia de la variable en cuestión. Ahora una nueva ecuación integra el modelo, la de convergencia y **el problema consiste en hallar un vector X tal que:**

$$F(X) = F(X) - X = 0$$

donde:

X: Vector de las estimaciones de las incógnitas, siempre ≥ 0

$\Phi(X)$: Valores calculados de las incógnitas

El método propuesto es el siguiente:

1. Establecer un modelo teórico de comportamiento del sistema, apoyado en los Balances de Masa y Energía.
2. Estimar el valor de la incógnita (X) basado en la experiencia del analista.
3. Calcular la incógnita ($\Phi(X)$), de acuerdo con el modelo establecido.
4. Asumir la siguiente suposición tomando como valor el de $\Phi(X)$ y seguir las iteraciones hasta lograr la convergencia, de acuerdo con el valor planteado. Para estos cálculos es aconsejable utilizar métodos numéricos tales como el de Newton-Raphson o Cuasi-Newton, para acelerar la convergencia.

Ejemplo 6.3

Dividir el Proceso mostrado en el Ejemplo 6.1 en **Bloques de Partición** que representen las operaciones que ocurren en el mismo.

Solución:

Los bloques de partición serán los siguientes:

1. Punto de Mezcla
2. Reactor
3. Separador
4. Bloque de Convergencia (**RA**: Corriente Asumida. **RR**: Corriente Recalculada) ($F(X) = RA - RR$).

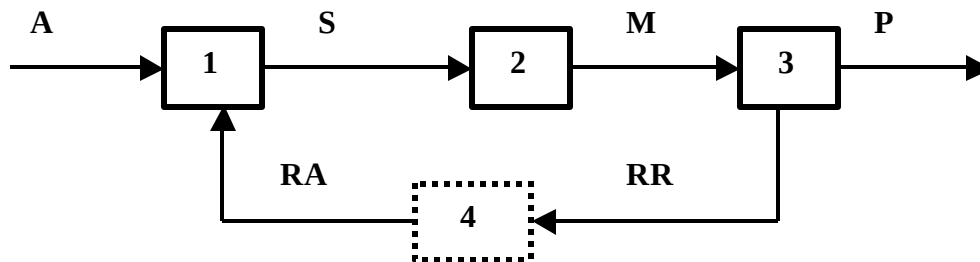


Figura 6.4. Bloques de Partición del Ejemplo

Resumen:

Al igual que en el ejemplo anterior se establecen los Bloques de Partición, los que se resolverán individualmente y después se integrarán. En este caso por existir un reciclo, se facilita el análisis asumiendo el valor de la corriente de Reciclo (R) y creando un bloque de convergencia para ajustar su valor.

MÉTODO TOPOLÓGICO DE ANÁLISIS

Kafarov realiza un análisis pormenorizado de estas cuestiones llegando a una serie de conclusiones que sería importante analizar a la hora de acometer un estudio del comportamiento de un Sistema Tecnológico Complejo. Según Kafarov, en el desarrollo de las ecuaciones de balance se asume que el sistema está en **Estado Estacionario** y que tiene un **número finito de elementos**. Estos elementos interactúan unos con otros. Tanto estas interacciones, como las del sistema con los alrededores se llevan a cabo a través de un **número finito de flujos físicos**.

Las propiedades de cualquier corriente (flujo) pueden ser descritas por una variable en función de las variables de estado:

$$P_i = f(m_i, x_{i1}, x_{i2} \dots x_{ik}, t_i, P_i, H_i)$$

donde:

m_i : flujo total de masa

x_{ik} : fracción “i” de componente en las k reacciones

t_i : temperatura

P_i : presión

H_i : flujo energético

Sobre la base de las leyes de conservación de la masa y la energía, un sistema de ecuaciones de balance puede ser desarrollado para cada elemento (subsistema), el cual incluye las ecuaciones independientes siguientes:

- a) Un balance total de masa
- b) Balances materiales de los componentes
- c) Un balance energético

En el caso más general se genera un sistema de ecuaciones no lineales. No obstante, haciendo ciertas asunciones, el sistema puede ser linealizado:

- a) Si las masas totales de los flujos son especificadas las ecuaciones son lineales en composiciones y términos energéticos.
- b) Si las composiciones y(o) los términos energéticos son especificados, las ecuaciones de balance son lineales para las masas totales de los flujos.

Llamando **W** al término del balance linealizado, se puede obtener a partir de los elementos, entretejiéndolos de acuerdo con la Topología del sistema, un juego de ecuaciones integradas representadas por:

$$[A] \cdot [W] = 0$$

donde:

[A]: $[a_{ij}]$ es la matriz de las ecuaciones de balance de forma que:

$a_{ij} : +1$ si el flujo entra al elemento

a_{ij} : - 1 si el flujo sale del elemento
 a_{ij} : 0 si el flujo no tiene relación con el elemento
 $[W]$: $[W_{ji}]$ es la matriz columna de cada uno de los flujos
 i : 1,2,3....k es el número de elementos
 j : 1,2,3....e es el número de flujos

Como ya es conocido, W puede ser de tres tipos:

W_1 : masa total

W_2 : masa de un componente

W_3 : Energía

En Sistemas Tecnológicos con menos de tres elementos no es difícil realizar el análisis intuitivamente, pero para sistemas de mayor complejidad ($k > 3$) se necesita un método que simplifique el desarrollo del modelo basado en las ecuaciones de balances, o sea, buscar un método para conformar y resolver la matriz de balances.

Uno de los procedimientos no iterativos para resolver la matriz de balances para Sistemas Tecnológicos Complejos se basa en un gráfico de flujo, el cual presenta isomorfismo con el sistema estudiado y da una verdadera representación de las corrientes del proceso y de los elementos del sistema.

El gráfico de flujo tiene un grupo de nodos que representa las unidades del sistema (todos los elementos, incluidos puntos de separación y mezcla) y un grupo de arcos que representan los flujos. El gráfico de flujo se construye tanto para balances de masa (Totales o parciales) como el de Energía, generando una Matriz de la forma $[A] \times [Q] = 0$, donde Q es la matriz columna con "e" elementos para el balance en cuestión y A es la matriz de orden $(k \times e)$, con elementos a_{ij} , como ya se ha explicado (valores 0, +1 ó -1, según su relación con el elemento). Usando las propiedades topológicas del gráfico de flujo cíclico, se puede desarrollar un algoritmo no iterativo para resolver las matrices de balances (de masa o Energía) en un Sistema Tecnológico Complejo.

METODOLOGÍA PARA LA APLICACIÓN DEL ANÁLISIS UTILIZANDO MODELOS TOPOLÓGICOS

1. Construcción del Diagrama de Bloques del proceso. Basado en los principios de generalización y síntesis se construye un diagrama de flujo del proceso donde deben resaltarse las Operaciones Básicas y las Auxiliares y las interrelaciones entre las mismas. Este diagrama debe modelar lo más acertadamente posible el proceso que representa.

2. Desarrollo de un Diagrama de Flujo a partir del Diagrama de Bloques. Debe realizarse un análisis específico de qué Principio de Conservación va a aplicarse y a partir de ahí construir un diagrama representativo del mismo. Si se realiza un análisis de Balance de Masa Total, cada Operación básica constituye un **Nodo** del entramado y cada corriente un **Arco** que relaciona los nodos entre sí, o con sus alrededores. Si el Balance de Masa es Parcial solo aparecerán como Nodos y Arcos los que tengan relación con el componente objeto de análisis. Si el análisis es

energético, las operaciones auxiliares pasarán a un primer plano para conformar los Nodos. Los Arcos serán "flujos energéticos" y se considerarán entrando o saliendo en función de si la Energía es ganada o cedida por el sistema.

3. **Construcción del Diagrama de Flujo Cíclico.** Se construye un Diagrama de Flujo cíclico donde se hacen coincidir en un **nodo pivote** todas las corrientes de entrada o salida al proceso, basado en el Principio de Conservación de la Masa o la Energía. A este nodo pivote se le asigna la denominación de "0" y representa el punto de equilibrio para el Principio de Conservación en cuestión, puesto de manifiesto en la superposición de una cantidad de procesos cíclicos, que debido a su sentido anulan el efecto general.

4. **Construcción del Árbol del Diagrama de Flujo Cíclico.** Haciendo un análisis general se arriba a la conclusión de que cada arco representa una variable del sistema y cada nodo una incógnita del mismo. Cada nodo representa un problema al que hay que dar solución, por lo que coinciden la cantidad de **nodos** con las **Variables Básicas** (V_b) del problema y será por tanto coincidente con el número de ecuaciones que tendrá el **Modelo**. Del total de variables (r), solo deben ser desconocidas las Variables Básicas, por lo que debe existir información del resto de las variables, estas son conocidas como **Variables Informativas** (V_i) y se determinan por la diferencia entre el número de arcos y de variables básicas ($V_i = r - V_b$). La determinación de cuál variable es básica y cuál informativa obedece a diversos factores, donde el principal lo constituye la experiencia del analista. Para garantizar la ejecución del paso siguiente hay que tener presente que en cada nodo debe incidir, al menos, una variable básica. Es posible que realmente el valor de una variable informativa no se conozca, lo que significaría incrementar el modelo con las ecuaciones que salgan de un análisis posterior.

5. **Obtención de los Ciclos Fundamentales.** Cada Variable Informativa genera un **Ciclo** y determina su sentido. El ciclo solo se puede cerrar a través de Variables Básicas. Para conformar el ciclo la variable básica se considera positiva (+) si va a favor de su sentido, negativa (-) si va en contra, o "0" si no forma parte de él. La superposición de todos los ciclos conforman el Árbol y originan la Matriz Ciclomática.

6. **Confección de la Matriz Ciclomática.** La Matriz se conforma encabezando cada columna con una Variable Informativa y cada fila con una Variable Básica. De acuerdo con cada ciclo se van escribiendo los "+", "-" ó "0", hasta que se completa la matriz.

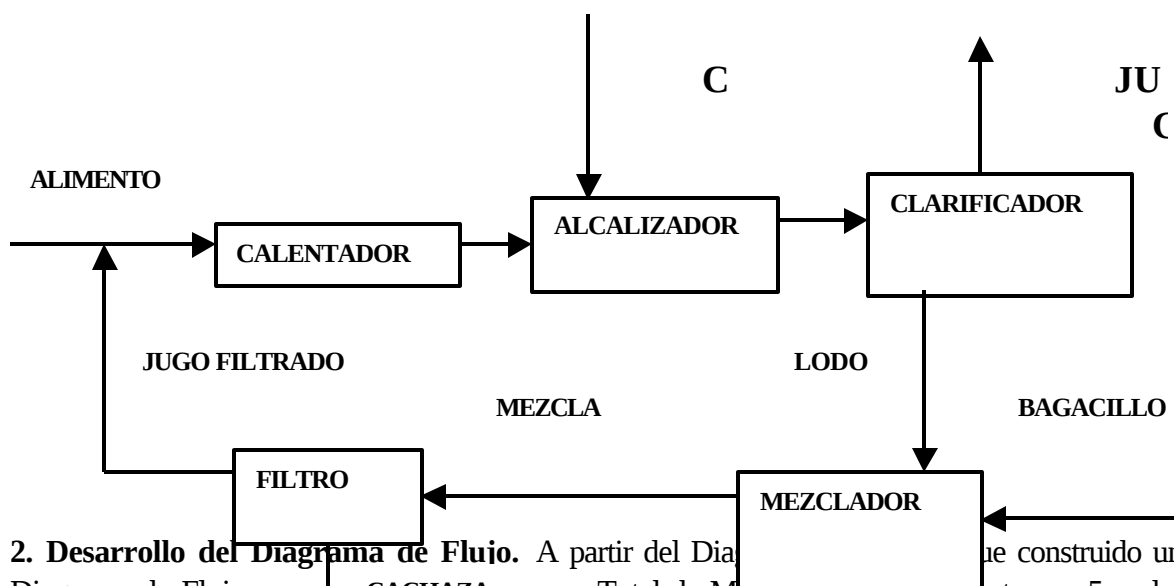
7. **Obtención de las Relaciones entre las Variables Básicas y las de información.** Las relaciones que constituirán el Modelo se obtienen por filas, es decir, cada Variable Básica está relacionada con las Independientes, según las regularidades de la Matriz. Una vez obtenidas las relaciones que conforman el modelo, deben ser chequeadas en el Diagrama de Flujo para comprobar que en realidad constituyen Balances de Masa o Energía. Si el modelo no ha sido completado por alguna razón, por ejemplo, no se conoce el valor de una de las variable informativas, se comienza un nuevo análisis para buscar las relaciones que lo completen.

Este estudio puede aplicarse a la realización de los Balances de Masa Totales o Parciales y a los Balances de Energía, para lo que se hace necesaria la aplicación de toda la metodología expuesta a cualesquiera de estas técnicas individualmente.

Ejemplo 6.5

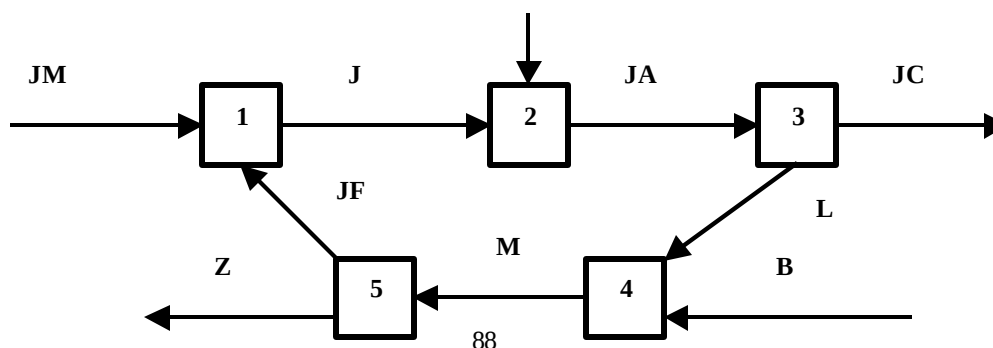
Aplicación de la Metodología a etapa de purificación de la producción de azúcar crudo:

1. Construcción del diagrama de bloques del proceso. Se realizó un análisis para obtener un Diagrama de Flujo simplificado, pero representativo del proceso en cuestión, el cual se muestra en la figura 6.5. Puede observarse cómo el flujo de jugo mezclado procedente de la etapa de molienda se mezcla con el jugo de los filtros, se calienta, se mezcla con lechada de cal y pasa a una etapa de sedimentación en el clarificador. Del clarificador salen dos corrientes: el jugo claro, que representa el producto principal de esta etapa y los lodos, que una vez mezclados con bagacillo, para mejorar su consistencia, son sometidos a un proceso de filtración para recuperar los azúcares que aún quedan en esta corriente.



2. Desarrollo del Diagrama de Flujo. A partir del Diagrama de bloques del proceso que se construyó un Diagrama de Flujo, representado en la figura 6.6. Este diagrama cuenta con 5 nodos (V_b), correspondientes a las corrientes básicas (figura 6.6). En este diagrama puede observarse que existen 10 corrientes (r) que entrelazan los nodos. Obsérvese que, como el **Calentador** no tiene incidencia en el Balance Total de Masa, no forma parte del entramado del proceso, y por tanto no constituye un nodo para este análisis.

Figura 6.5. Etapa de Purificación Azucarera simplificada



Leyenda:

Nodos:

1. Punto de Mezcla
2. Alcalizador
3. Clarificador
4. Mezclador
5. Filtro

Arcos:

- JM:** Jugo Mezclado
J: Jugo de entrada al Alcalizador
C: Lechada de cal
JA: Jugo Alcalizado
JC: Jugo Claro (producto principal de esta etapa)
L: Lodo del fondo del Clarificador
B: Bagacillo para espesar el lodo
M: Mezcla del lodo con el bagacillo
Z: Cachaza (desecho principal del proceso)
JF: Jugo extraído en los filtros

2. **Construcción del Diagrama de Flujo Cíclico.** Aquí se aplica el Principio de Conservación que respalda el análisis que se realiza, en este caso la conservación de la **masa total**. Para esto hace falta establecer el punto de equilibrio o nodo pivote, donde se hacen coincidir todas las corrientes (flujos) que entran y salen del sistema. La representación aparece en la figura 6.7.

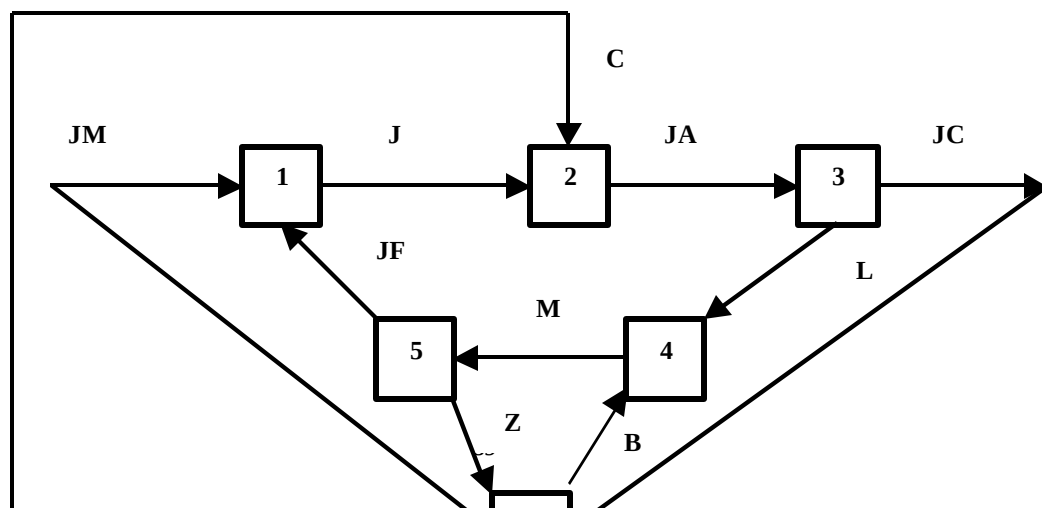


Figura 6.7. Diagrama de Flujo Cíclico

4. Construcción del Árbol del Diagrama de Flujo Cíclico. Para la construcción del Árbol es necesario conocer la cantidad de variables informativas (V_i), las cuales se determinan de acuerdo con las características del Diagrama de Flujo Cíclico ($V_i = r - V_b$) y se representan por líneas discontinuas sobre el Árbol (figura 6.8). En el presente análisis existen 5 variables informativas. El valor de las variables informativas se obtiene por una de las tres vías siguientes (o por la combinación de ellas): Medición directa, Balance de Masa y Energía clásico en el sistema correspondiente o suposición de algún valor basado en la experiencia e informaciones de la literatura. Basado en la experiencia de los productores azucareros se establecen como variables informativas las siguientes: JM, JF, B, Z y C, y por tanto las variables básicas serán J, JA, L, M y JC.

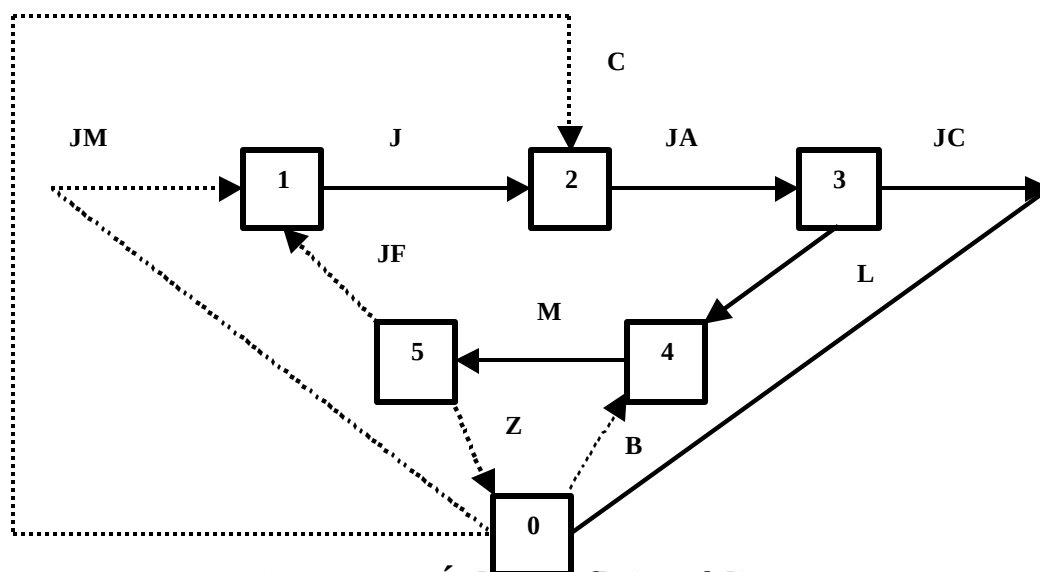


Figura 6.8. Árbol de flujo Cíclico

5. Obtención de los Ciclos Fundamentales. A continuación se determinan los ciclos de acuerdo con la Variable Informativa que le da origen.

Ciclo	Componentes
JM	+J, +JA, +JC

JF	+J, +JA, +L, +M
B	-L, +JC
Z	-JC, +L, +M
C	+JA, +JC

- 1. Conformación de la Matriz.** La Matriz se construye de acuerdo con los ciclos obtenidos, tomando como sentido de orientación el de las variables informativas. A las ramas que coinciden en orientación se le asigna el valor 1, y -1 a las de orientación contraria. A las variables que no intervienen en un ciclo se les asigna el valor cero.

Vb/Vi	JM	JF	B	Z	C
J	+	+	0	0	0
JA	+	+	0	0	+
L	0	+	-	+	0
M	0	+	0	+	0
JC	+	0	+	-	+

7. Obtención de las relaciones. Las relaciones básicas se obtienen a partir de la matriz ciclométrica, conociendo que cada variable básica es igual a la suma de los elementos de su fila, multiplicado por la variable informativa perteneciente a la columna correspondiente. A partir de estas relaciones se obtienen los valores de las variables:

- (1) $J = JM + JF$
- (2) $JA = JM + JF + C$
- (3) $L = JF - B + Z$
- (4) $M = JF + Z$
- (5) $JC = JM + B - Z + C$

Resumen:

Una vez analizados los resultados obtenidos de la aplicación de estos métodos, pueden hacerse las consideraciones siguientes:

1. Es posible realizar los Balances de Masa Totales apoyándose en el uso de métodos Topológicos. Esto queda demostrado con los resultados obtenidos al aplicar estos Balances a la etapa de purificación del proceso de producción azucarera. Obsérvese cómo el método desarrollado pone cota a **cuántos** balances hay que hacer para obtener la información necesaria, y lo más importante que también informa **cuáles** son estos balances.
2. Es necesario seleccionar como variables informativas aquellas que mejor controlen el proceso, aunque en la práctica no siempre sea posible tener la información correcta acerca de su valor. Puede darse el caso de que algunas de las variables elegidas como informativas

sean en realidad desconocidas; para estos casos es necesario establecer otros sistemas de balances (parciales de masa, o de energía) que complementen los ya encontrados de masa total y que representen nuevas ecuaciones del sistema.

3. Al analizar los resultados obtenidos con la aplicación de esta metodología a un Sistema Complejo, como es la etapa de purificación en un Central Azucarero, es lógico pensar que es aplicable también a cualquier otro sistema con estas características.

Caso de que una de las Variables Informativas sea desconocida

Cuando una de las variables consideradas informativas no es ciertamente conocida es necesario incrementar las ecuaciones del sistema a partir de un nuevo análisis, pero teniendo en cuenta que no es posible incluir nuevas ecuaciones del mismo tipo (Balances Totales de Masa para el Ejemplo anterior). El nuevo análisis debe estar basado en un estudio de Balance de Masa parcial o un Balance Energético.

Ejemplo 6.6

Suponer que la variable Z sea desconocida. Se propone realizar un Balance Parcial de Sacarosa.

1. Diagrama de Bloques: El proceso es el mismo, por tanto, el Diagrama de Bloques es el mismo del caso anterior.

2. Diagrama de Flujo: Ahora se construye un diagrama del Flujo de Sacarosa y los Nodos del problema son aquellos en los que hay variación de este compuesto: El Punto de Mezcla (1), El Clarificador (3) y el Filtro (5), las demás operaciones no se consideran, como se muestra en la figura 6.9.

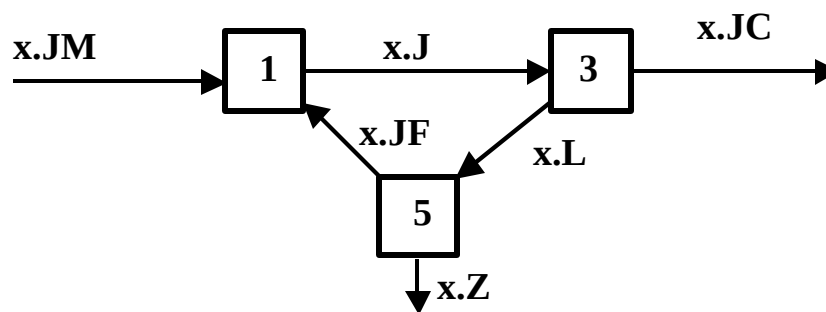


Figura 6.9. Diagrama de Flujo del Proceso

3. Diagrama de Flujo Cíclico: Se conforma el Diagrama de Flujo Cíclico, creando un nodo pivote que equilibre la conservación de la sacarosa, aspecto representado en la figura 6.10.

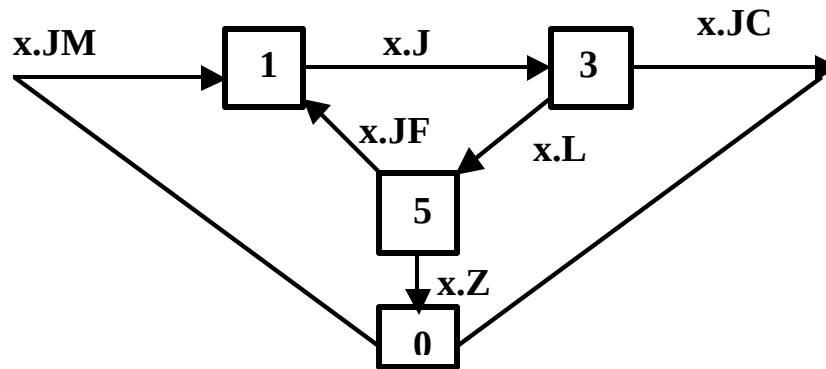


Figura 6.10. Diagrama de Flujo Cíclico

4. Árbol de Flujo Cíclico: En este Diagrama existen 6 corrientes (r) y 3 Variables Básica (V_b), lo que implica que 3 de las variables deben ser informativas (V_i), como se muestra en la figura 6.11.

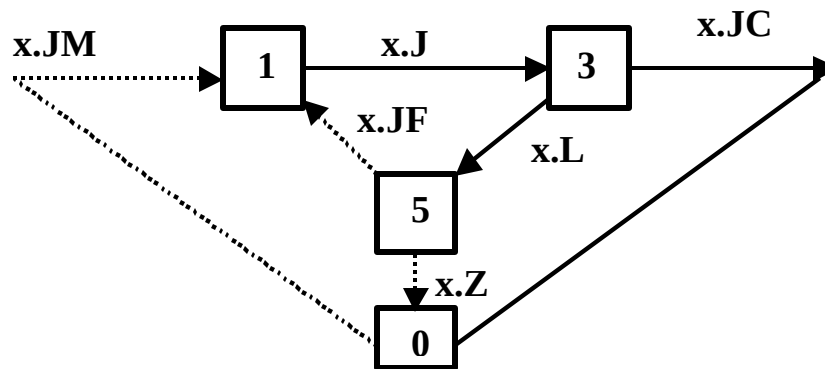


Figura 6.11. Árbol de Flujo Cíclico

5. Obtención de los Ciclos: Se obtiene un ciclo para cada una de las variables informativas.

Ciclo	Componentes
x.JM	+x.J, + x.JC
x.JF	+x.J, +x.L
x.Z	-x.JC, +x.L

6. Conformación de la Matriz: Una vez conocidos los ciclos se conforma la Matriz de los Balances Parciales de Sacarosa.

Vb/Vi	x.JM	x.JF	x.Z
x.J	+	+	0
x.JC	+	0	-
x.L	0	+	+

7. Obtención de las relaciones (Complementos del modelo).

$$(6) \quad x.J = x.JM + x.JF$$

$$(7) \quad x.JC = x.JM - x.Z$$

$$(8) \quad x.L = x.JF + x.Z$$

Resumen:

Estas tres ecuaciones obtenidas del Balance Parcial de sacarosa complementan el Modelo, para el caso de que la corriente Z sea desconocida.

Consideraciones para la aplicación del Método Topológico al Análisis Energético

En el caso de Balances Energéticos los arcos representarán diversas formas de manifestación de la energía. Si se trata de un equipo de intercambio de calor, tales como calentadores o evaporadores, las pérdidas deben ser consideradas también arcos, cuyo destino final es el nodo pivote (los alrededores). Por la complejidad que toma el sistema en estos casos es recomendable abordar el Balance de Energía por la vía clásica.

Problema Propuesto

Aplicar los pasos para establecer una Simulación Modular Secuencial del Sistema Tecnológico Complejo del proceso escogido en el Tema 1. Obtener las ecuaciones del modelo de comportamiento del mismo correspondientes al Balance de Masa Total por la vía Topológica.

7. BALANCE EXERGÉTICO

INTRODUCCIÓN

Al estudiar el Balance de Energía se establecieron las limitaciones que la Segunda Ley de la Termodinámica impone al Principio de Conservación de la Energía, producto de la irreversibilidad de los procesos reales. El grado de irreversibilidad implica una relación estrecha con la efectividad de la energía, lo que indica que el análisis energético es en sí incompleto y no brinda toda la información que se requiere al estudiar el comportamiento de un sistema. Tradicionalmente se ha completado el estudio energético con el uso de eficiencias energéticas (η), basándose en regularidades del proceso o en la experiencia del que enfrenta el análisis.

Existen otros métodos para el estudio del aprovechamiento energético, uno de ellos, quizá el más completo, es el basado en la **Exergía**, como propiedad del sistema que representa la parte útil de la energía contenida. Este término se conoce desde 1956, pero solo ha comenzado a utilizarse en las últimas décadas. Recibe también los nombres de “Capacidad de Trabajo Técnica”, “Trabajo Técnico Máximo” etcétera.

GENERALIDADES

La exergía se define como la capacidad específica de trabajo de un flujo y se designa por:

$$e = (h - h_0) - T_0 (s - s_0)$$

donde:

h: entalpía

s: entropía

Los parámetros p (presión) y T (temperatura) representan al flujo y p_0 y T_0 al medio. Este concepto es muy cómodo al analizar el grado de perfección termodinámica de cualquier aparato térmico.

A un aparato térmico entra un agente de transformación en condiciones p_1 y T_1 y sale en condiciones p_2 y T_2 , realizando dentro del aparato un trabajo útil. Si el proceso es reversible este trabajo útil será máximo:

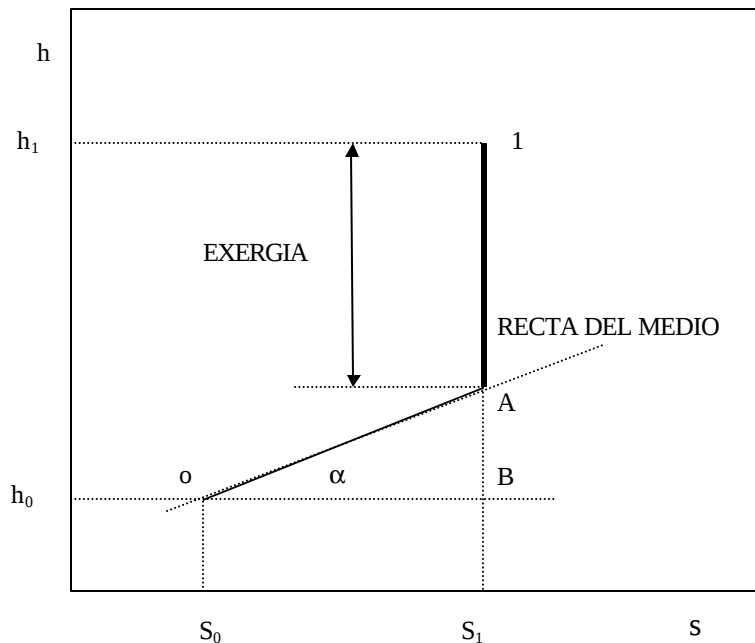
$$W_{\text{rev max}} = (h_1 - h_2) - T_0 (s_1 - s_2) = e_1 - e_2$$

Si el proceso es irreversible, existe una pérdida en la capacidad de trabajo:

$$W_{\text{útil}} = W_{\text{rev max}} - W_{\text{perdido}}$$

Algunos aspectos de interés:

- La exergía de un flujo puede determinarse del Diagrama “h vs. s”, de forma gráfica, utilizando la secuencia: siguiente
1. Para el análisis se aplica el concepto $(\partial h / \partial s)_P = T$, en el diagrama $\tan \alpha = T$, por lo que $\alpha = \arctg T$. La recta que pasa por T_0 y forma un ángulo α con el eje “s” se llama “recta del medio” y es tangente a po en el punto correspondiente al estado del medio (p_0, T_0).
 2. En el diagrama “h vs. s” el estado 1 representa las condiciones del fluido y el “o” las propiedades del fluido en las condiciones del medio.
 3. El segmento “1B” representa la diferencia de entalpías ($h_1 - h_0$).
 4. El segmento “AB” representa a $((s_1 - s_0) \tan \alpha)$, es decir, $(T_0 (s_1 - s_0))$.
 5. La diferencia (“1B” - “AB”) será igual a la Exergía $e_1 = (h_1 - h_0) - T_0 (s_1 - s_0)$



- Por analogía con la exergía de un flujo de agente de transformación se introduce el concepto de “Exergía de un Flujo de Calor”:

$$eq = q \left(1 - \left(\frac{T_0}{T} \right) \right)$$

donde: q: Flujo de Calor

T: Temperatura del sistema que cede calor

T₀: Temperatura del medio circundante

- **Anergía:** Parte de la energía que no puede ser transformada en trabajo para las condiciones del flujo de masa o calor.

RENDIMIENTO EXERGÉTICO

El **Rendimiento Exergético (h_e)** mide el grado de perfección termodinámica de un sistema y se define como la relación entre el beneficio y el gasto exergético:

Aparatos que producen trabajo útil: $h_e = \frac{W_{util}}{(e_{ent} - e_{sal})}$

Aparatos que no producen trabajo útil: $h_e = \frac{e_{sal}}{e_{ent}}$

En cualquier caso, si los procesos son reversibles: **h_e = 1**. Como datos relacionados con la eficiencia exergética se conoce que para Centrales Térmicas Modernas toma un valor de alrededor de 45 %, mientras que en Sistemas Calefactores Urbanos no rebasa el 10 %.

DETERMINACIÓN DE LA EXERGÍA

Se presentan las expresiones particulares más usadas para determinar la exergía de un sistema:

- **Sustancia en un sistema cerrado**

$$e_v = U - T_0 \cdot S + p_0 V - C$$

donde: $C = U_0 - T_0 S_0 + p_0 V_0$

$$\Delta e_v = \Delta U - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V \quad (\text{para un proceso determinado}).$$

- **Exergía del Flujo de Masa**

$$e = h - h_0 - T(S - S_0)$$

$$\Delta e = \Delta h - T_0 \Delta S \quad (\text{para un proceso determinado}).$$

- **Exergía de concentración de una sustancia**

$$e_k = \sum_{i=1}^n (h_i'' C''_{ji} - y_i h_i' C'_{ji}) - T_0 \sum_{i=1}^n (S_i'' C''_{ji} - y_i S_i' C'_{ji})$$

(Se utiliza para productos donde participan mezclas que cambian de composición).

donde: C_j : Concentración molar de cada componente después y antes del cambio
 y_i : fracción molar del producto referida a la mezcla inicial

- *Exergía del flujo de calor*

$$eq = q \left(1 - \left(\frac{T_0}{T} \right) \right)$$

donde: q : Flujo de calor

$$\frac{T - T_0}{T} : \text{Rendimiento Térmico del Ciclo de Carnot}$$

- **Exergía de radiación**

$$e_i = EC_0 [3(3T^4 + T_0^4 - 4T_0T^3)]$$

donde: E: Coeficiente de Radiación Térmica Superficial
 C_0 : Constante de Stefan-Boltzman

MÉTODO DE ANÁLISIS EXERGÉTICO

El objetivo del método exergético es conocer la distribución de exergía en el sistema y por tanto el coeficiente de aprovechamiento de la energía en cada subsistema y en el sistema general. El Sistema Técnico de Análisis es la abstracción lógica del objeto real a analizar. El objeto se puede analizar en su conjunto o por partes lógicas. La frontera o límites del sistema, sea real o imaginaria, debe estar perfectamente delimitada. Es necesario, antes de comenzar el análisis, conocer todos los parámetros termodinámicos necesarios, tanto de los flujos de entrada y salida como los que caracterizan el sistema en cuestión.

$$\sum_{i=1}^n e'_i$$

$$\sum_{i=1}^n e''_i$$

Balance exergético: El Balance exergético se establece de la misma forma que el energético, con una sola excepción: **La energía se conserva, la exergía en un proceso puede ser degradada o destruida.**

$$\sum_{i=1}^n e'_i = \sum_{i=1}^n e''_i + \sum_{i=1}^n D_i$$

- Si el proceso se realiza en condiciones no estacionarias aparece un término Δe producto de la acumulación.
- Si todos los procesos que ocurren son reversibles $\Sigma D = 0$, como esto no ocurre en los procesos reales; siempre $\Sigma D > 0$.
- Los términos de Acumulación, Entrada y Salida deben incluir todos los valores posibles en los que se manifiesta la exergía analizados en el epígrafe anterior.

BALANCE EXERGÉTICO EN LOS SISTEMAS TÉCNICOS EMPLEADOS CON MAYOR FRECUENCIA

- **Instalación Térmica de Fuerza**

$$e'' = W_e + \sum_{i=1}^n M_{v_i} e_{v_i} - M_{c_j} e_{c_j}$$

$$e' = M_{\text{comb}}(e_x + e_{t,p})$$

donde: W_e : Trabajo eléctrico neto

M_{v_j} : Cantidad de vapor entregado a consumidores externos

M_{c_j} : Cantidad de condensado que retorna a la central

e_{v_i} , e_{c_i} : exergía del vapor y el condensado

M_{comb} : Gasto de combustible

e_x : Exergía química del combustible

Fase **e_x**
Sólidos VCS (1 – w)

Líquidos	0,975 (VCS)
Gases	0,95 (VCS)

(VCS: Valor Calórico Superior y w: humedad)

$e_{t,p}$: Exergía del combustible si se alimenta bajo presión

- Instalaciones de Compresión**

$$e'' = \sum_{i=1}^n M_i \Delta e_i + \sum_{j=1}^n M_j \Delta e_j.$$

$$e' = W_e \quad (\text{para compresores eléctricos})$$

$$e' = \sum_{i=1}^n M v_i \Delta v_i \quad (\text{para termocompresores})$$

donde: M_i : Gasto de gas comprimido

M_j : Gasto del medio de enfriamiento

$M v_i$: Gasto de vapor

$\Delta e_{i,j}, v_i$: Δe del gas comprimido, medio de enfriamiento y vapor

- Instalación de producción de frío**

$$e'' = \sum_{i=1}^n eq(f)_i$$

$$e' = W_e \quad (\text{para compresores eléctricos})$$

$$e' = eq \quad (\text{para termocompresores})$$

donde: $eq(f)$: Exergía del calor entregado por la instalación de frío

- Instalaciones para producciones químicas**

$$e'' = \sum_{i=1}^n M_i e_i - \sum_{i=1}^n (e_{v,i} \cdot e_{k,i} \cdot e_{p,t})$$

$$e' = \sum_{i=1}^n e'_i$$

donde: M_i, e_i : Flujo y exergía de los productos obtenidos

e'_i : Exergía gastada en la obtención de la materia prima

PÉRDIDAS EXERGÉTICAS

Las pérdidas definidas en el Balance Exergético pueden expresarse en función de la variación de entropía:

$$D = T_0 \left(\sum_{i=1}^n M_i "S_i" - \sum_{i=1}^n M_i 'S_i' \right) + Q_0$$

donde: M_i : Flujo de cada componente, (") y ('), estados final e inicial

Q_0 : Intercambio de calor del Sistema con el medio

Estas pérdidas representan la ineficiencia de la energía y se pueden clasificar en:

- Internas: Ocurren en el interior del sistema. Ejemplo: estrangulación, resistencias hidráulicas, fricción, intercambio de calor con diferencias finitas de temperatura, paso de energía química a nuclear, pérdidas eléctricas y mecánicas, etcétera.
- Externas: Relacionadas con las condiciones de unión del sistema con los alrededores y los receptores o emisores de energía. Ejemplo: las debidas a diferencias de temperatura entre fuentes frías y calientes, aislamiento deficiente, etcétera.

Ejemplo 7.1

30 000 kg/h de vapor de agua a 686,6 kPa y 260 °C se expansionan en una turbina hasta 4,9 kPa y 50 °C. Determine las Eficiencias Energética y Exergéticas del Sistema. Compare el comportamiento en estas condiciones con el caso que el estado final sea 4,9 kPa, $t = 32,55$ °C y 90 % de Calidad. Las condiciones del medio son $P = 98,1$ Mpa y $t = 27$ °C.

Solución:

Sistema: Turbina que trabaja en condiciones Adiabáticas:

Balance de Energía: $W = -\Delta H$

cuestiones a resolver:

$$h_{ener} = \frac{W_{real}}{W_{adiab}} \quad h_{exer} = \frac{W_{real}}{\Delta e}$$

Datos determinados en fuentes afines (Tablas de agua o Diagrama de Mollier):

Estado	H (kJ/kg)	S (kJ/kg.K)
Vapor (686,6 kPa y 260 °C)	2 972	7,1488

Vapor (4,9 kPa y 50 °C)	2 593	8,5002
Salida proc. adiabático	2 178	7,1488
Salida con 90 % calidad	2317,8	7,6070

$$W_{\text{real}} = -(2\,593 - 2\,972) = 379 \text{ kJ}$$

$$W_{\text{adiab}} = -(2\,178 - 2\,972) = 794 \text{ kJ}$$

$$\Delta e = -(2\,593 - 2\,972) - (27 + 273) \cdot (7,1488 - 8,5002) = 784,2$$

$$h_{\text{ener}} = \left(\frac{379}{794} \right) \cdot 100 = 47,73 \quad h_{\text{exer}} = \left(\frac{379}{784} \right) \cdot 100 = 48,32$$

Modificación:

$$W_{\text{real}} = -(2\,317,8 - 2\,972) = 654,2 \text{ kJ}$$

$$W_{\text{adiab}} = 794 \text{ kJ}$$

$$\Delta e = -(2\,317,8 - 2\,972) - (27 + 273) \cdot (7,1488 - 7,6070) = 791,66$$

$$h_{\text{ener}} = \left(\frac{654,2}{794} \right) \cdot 100 = 82,39 \quad h_{\text{exer}} = \left(\frac{654,2}{791,66} \right) \cdot 100 = 82,64$$

Resumen:

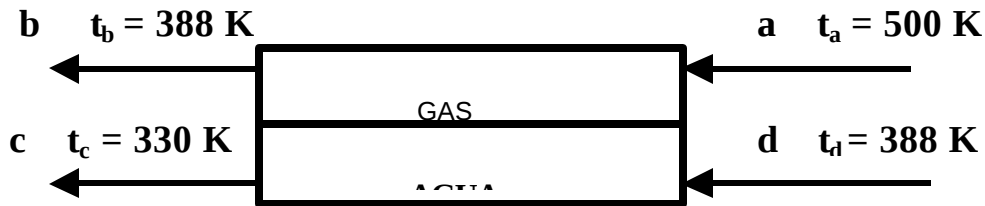
Esta es una muestra de cómo se puede determinar la eficiencia exergética a partir de datos comunes de las tablas y diagramas termodinámicos de un compuesto determinado.

Ejemplo 7.2

Un intercambiador de calor calienta 50 kg/min de agua ($c_p = 1 \text{ kcal/kg-K}$) desde 333 K hasta 388 K, utilizando gases calientes ($c_p = 0,25 \text{ kcal/kg-K}$) que entran al intercambiador a 500 K, salen a 388 K y circulan a velocidad de 98,2 kg/min. Determine la eficiencia exergética del sistema si se asume que no hay pérdidas de calor al medio.

Solución:

Sistema técnico de análisis:



Temperatura del Medio: 300 K Base de cálculo: 1 min

Estrategia de solución: Debe determinarse la eficiencia exergética ($h = e_{sal}/e_{ent}$) a partir del conocimiento de las exergías de entrada ($e_{ent} = e_a + e_c$) y salida ($e_{sal} = e_b + e_d$). Cada exergía se determina de acuerdo con las condiciones de estado correspondiente ($e = Dh - T_0(DS)$) y para conformar las mismas se necesita determinar la variación de entalpía ($Dh = m \cdot cp \cdot (T - T_0)$) y de entropía ($DS = m \cdot cp \cdot \ln(T/T_0)$).

$$e_a = 98,2 \cdot 0,25 \cdot ((500 - 300) - 300 \cdot \ln(500/300)) = 1\,147,77 \text{ kcal}$$

$$e_b = 98,2 \cdot 0,25 \cdot ((388 - 300) - 300 \cdot \ln(388/300)) = 265,95 \text{ kcal}$$

$$e_c = 50 \cdot 1 \cdot ((330 - 300) - 300 \cdot \ln(330/300)) = 70,35 \text{ kcal}$$

$$e_d = 50 \cdot 1 \cdot ((388 - 300) - 300 \cdot \ln(388/300)) = 541,66 \text{ kcal}$$

$$e_{sal} = 265,95 + 541,66 = 807,61 \text{ kcal}$$

$$e_{ent} = 1\,147,77 + 70,35 = 1\,218,12 \text{ kcal}$$

$$h_{exer} = (807,61/1\,218,12) \cdot 100 = 66,33 \%$$

Resumen: Observe cómo se han utilizado todas las expresiones propuestas para determinar eficiencias, variaciones de entalpías y entropías y las correspondientes propiedades físico-químicas de los compuestos involucrados en el proceso. Note que mientras la eficiencia energética es 100 %, al no existir pérdidas caloríficas, la eficiencia exergética es solo de 66,3 %, este valor es más representativo de la calidad del proceso.

DATOS DE EXERGÍA ÚTIL PARA ANÁLISIS DE DIVERSOS PROCESOS

No siempre la exergía de un sistema es cero en el Estado de Referencia, o sea, en las condiciones del medio. Es importante, además, conocer que la exergía de un flujo de masa puede cambiar cuando fluye de un Sistema Técnico (área de balance) a otro; es significativo en un Central Azucarero el cambio apreciable que sufre la exergía del flujo de bagazo al pasar del área de molienda, donde es una corriente residual, al sistema de generación de vapor, donde adquiere la categoría de combustible.

A continuación se presentan algunos datos de exergía útiles a la hora de analizar diferentes procesos. Los mismos se ofertan en su forma original o con transformaciones tales como convertir datos de gráficos a tablas o datos tabulados convertidos en ecuaciones. Dado el grado de aproximación de los mismos, son útiles, al menos para un análisis preliminar.

Algunas consideraciones respecto a los datos muestran que:

- La exergía de un combustible coincide con su Valor Calórico Superior.
- La misma fuente de datos para el aire puede ser utilizada para gases de combustión en función del contenido de humedad.

Exergía del vapor de agua (kJ/kg): $e_v = -1\,154,3 + 4,58 \cdot (T_{(K)})$

Exergía del agua líquida (kJ/kg): $e_L = -258,7 + 0,88 \cdot (T_{(K)})$

Tabla 7.1. Exergía de remolacha fresca (kJ/kg)

T (°C)	20	25	30	35	40	45
e	13,2	14,0	14,4	15,2	16,0	17,2

Tabla 7.2. Exergía del bagazo de remolacha (50 % de humedad) (kJ/kg)

T (°C)	30	35	40	45	50	55	60	65	70
e	0,6	1,4	2,0	3,3	4,6	6,3	8,0	9,5	12,5

Tabla 7.3. Exergía o Valor Calórico Superior de combustibles comunes

Combustible	Exergía (kJ/kg)
Carbón de cocina	31 506
Carbón de grasa	29 722
Carbón de llama de gas	30 618
Lignito	19 766

Petróleo S (3,5 % de azufre)	42 287
Petróleo EL (1 % de azufre)	45 427
Gas natural	41 868
Bagazo de caña (50 % de agua)	9 500

Tabla 7.4. Exergía de soluciones azucaradas de 94,3 % de pureza (kJ/kg) (la concentración (C) se expresa en por ciento (%)) de sólidos solubles y la temperatura en °C)

	20	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140
0	27	31	34	39	44	51	58	67	75	85	95	-
10	19	22	25	29	34	41	48	56	65	74	85	-
20	14	16	19	23	28	34	40	48	57	66	76	88
30	9	12	14	18	23	28	34	42	50	59	68	79
40	5	7	10	13	18	23	29	36	42	52	61	71
50	2	4	6	9	14	18	24	31	38	47	55	64
60	1	2,5	4	8	11	16	21	27	34	41	49	58
70	0	1,5	3,5	6	9,5	14	19	24	31	39	47	53
80	-	1	3	5	9	13	18	23	28	34	42	49
90	-	1	2	4	8	10	14	18	24	31	39	45
100	-	0,5	1,5	3	5	7,5	10	13	18	22	27	37

Tabla 7.5. Exergía del aire y gases de combustión (kcal/kg) (X (humedad) = kg de agua/kg de aire seco y T en °C)

	70	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
0	1	3	6,5	10	15	21	27	34	41,5	49	57	65,5
0,05	1	3	6	11	16	22	28,5	36	43	51	60	69
0,1	3,5	5	9	13,5	18	25	32	39	47	55,5	64,5	73,5
0,2	9	11	14,5	19	25	31,5	39	46	55	64	73,5	83
0,3	15	16	20	25	31	38	-	-	-	-	-	-
0,4	20,5	22	26	31	38	-	-	-	-	-	-	-
0,5	25,5	27	31	37	-	-	-	-	-	-	-	-
0,6	30	31,5	35	41	-	-	-	-	-	-	-	-

PROBLEMAS PROPUESTOS

1. Determine la eficiencia exergética de un Ciclo de Potencia (Rankine) que usa agua como sustancia de trabajo con las características siguientes:

Salida del generador de vapor: $P = 126,6 \text{ atm}$ y $t = 371 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Salida de la turbina: **vapor saturado**

Salida del condensador: líquido saturado

2. Resuelva el Ejemplo 7.2 si el mismo intercambiador calienta un flujo similar de solución azucarada de 20 % de Sólidos Solubles desde 20 hasta 40 $^{\circ}\text{C}$.
3. Plantee un sistema clásico de concentración en cuádruple efecto de un central azucarero. Por las técnicas ya conocidas resuelva sus Balances de Masa y Energía y a partir de los resultados obtenidos y de las tablas mostradas en este Tema determine la Eficiencia exergética de dicho sistema.

8. BALANCE EN CONDICIONES DE INCERTIDUMBRE

GENERALIDADES

La exitosa operación de una futura planta química o de un proceso energético dependerá siempre de su etapa de diseño. En esta etapa el proceso de toma de decisiones debe estar fundamentado en un correcto conocimiento de todo lo concerniente a materias primas a emplear, tecnologías factibles de usar, precio y calidad de los productos, contaminación del medio ambiente y del dominio cabal de un conjunto de variables de diseño y económicas que inciden en la futura competitividad del proceso objeto de diseño que no se pueden obviar.

Williams y Holmes consideran que la vida útil de un proceso consiste de cinco períodos de tiempo: 1. Investigación y Diseño, 2. Ingeniería, 3. Construcción de la Planta, 4. Operación en estado estable y 5. Desactivación; destacando que las decisiones cruciales sobre los diferentes componentes del proceso deben ser tomadas durante los primeros dos períodos de tiempo, de

manera que la proyección económica desde la propia concepción del proceso contribuya a lograr un proceso económicamente competitivo.

En la etapa primaria de Investigación y Diseño la predicción de cómo el proceso trabajará podría tener una gran incertidumbre asociada con el desconocimiento o el conocimiento parcial de los costos de operación y del valor de la inversión de los componentes y subsistemas, debido a que los costos estimados como base para el diseño son frecuentemente hechos asumiendo que el proceso trabajará a una capacidad y productividad proyectadas, cuestión que puede cumplirse o no. Por otra parte puede darse el caso de que las bases científicas e ingenieriles del proceso a diseñar no sean completamente comprendidas, o bien porque la tecnología no ha sido demostrada en una planta piloto o porque aún las etapas del proceso no han sido completamente integradas.

A este desconocimiento parcial o total de las principales variables de un proceso, así como a su variación o fluctuación, dentro de un rango determinado, ya sea por su carácter aleatorio o por la presencia de errores, se le denomina **incertidumbre**, y su estudio se divide en dos etapas:

- La primera va desde los finales de la década de los años 50 hasta finales de la década de los 60, época en que varios autores, en primer lugar Rudd y Watson, fueron creando las bases teóricas y se dieron los primeros pasos para la aplicación de esta técnica a componentes particulares de determinados procesos.
- La segunda etapa, que va desde inicios de la década de los años setenta hasta nuestros días, donde se hace un estudio profundo del análisis de incertidumbre en el diseño utilizando técnicas de simulación de procesos, ofreciendo además, una vía para el análisis de sensibilidad multivariable. En esta etapa se aplica el análisis de incertidumbre en el cálculo de la inversión en el diseño de plantas de punta (generación de energía eléctrica en plantas nucleares) y en el cálculo de las ecuaciones de Balances de Masa y energía de un proceso y se ofrecen otras técnicas para disminuir la incertidumbre en los procesos químicos, como son las modernas técnicas de computacionales, los análisis estadísticos y los criterios de fiabilidad.

ANÁLISIS DE INCERTIDUMBRE EN LOS PROCESOS QUÍMICOS

Las direcciones fundamentales de trabajo al considerar incertidumbre en los procesos químicos, como ha señalado Rudd, son:

- 1) Determinación de las características a las cuales deben acogerse los procesos previendo los cambios futuros.
- 2) Los aspectos concernientes con las técnicas de hacer el mejor diseño cuando se desconocen datos para el mismo o existe incertidumbre sobre dichos datos.
- 3) Lo concerniente con los fallos de los componentes del sistema, así como de toda la instalación y los métodos de diseño, considerando tolerancia a los fallos.

- 4) Los aspectos referidos al diseño de sistemas que respondan adecuadamente a los cambios en el entorno.

Habitualmente los datos y ecuaciones del diseño se encuentran rodeados por una nube de incertidumbre, gran parte de la cual desaparece tan solo una vez que el sistema se encuentra construido y puede observarse su operación, demasiado tarde para corregir los errores cometidos durante el diseño.

La incertidumbre en el análisis de situaciones propias de la industria de procesos está íntimamente vinculada al estudio de los fenómenos de naturaleza aleatoria, así como a procesos en los cuales sus principales variables y parámetros se desconocen de modo general o bien por ser un proceso poco estudiado, o porque la información que se dispone es muy escasa y en muchos casos contradictoria por las propias características de la materia prima a utilizar y por el efecto que el entorno ejerce sobre el mismo.

La industria de procesos se caracteriza por numerosas situaciones en que el comportamiento de los factores involucrados es de naturaleza aleatoria o es factible o conveniente tratarlos como tal.

En general, los procesos químicos están sujetos a muchas variaciones tales como:

- En los materiales:
 - en la calidad
 - el precio
 - la disponibilidad
 - la demanda
- En los datos:
 - en las propiedades físicas y térmicas
 - en la información cinética
 - en la selectividad
 - en la eficiencia del equipamiento
- En las condiciones de operación.
 - en los stocks de alimentación a los procesos (flujos y composiciones)
 - en variaciones de las variables de estado
 - en las condiciones ambientales
- En el comportamiento del proceso:
 - dinámico
 - mal funcionamiento o fallo
 - confiabilidad/ensuciamiento
- En los modelos:
 - ecuaciones de estado (modelos ideales vs. modelos reales)
 - en columnas de destilación (método corto vs. riguroso)
 - en reactores (estequiometría, equilibrio, rendimiento)

Considerando alguno de estos factores para ilustrar el grado de incertidumbre que pueden introducir, se observa que el precio de un producto o de las materias primas no es un valor estático, sino que varía con la demanda del producto, pero la demanda de un producto o servicio varía con el mercado y todo ello exige estudios de mercado que incluyan técnicas tales como estudios de pronósticos.

Fluctuaciones en la composición de la materia prima: La metalurgia extractiva ofrece un campo en el que, sin excepción, los procesos se encuentran sometidos a cambios periódicos en la composición del mineral de alimentación.

Comportamiento de factores climáticos: La fabricación de azúcar de caña brinda uno de los ejemplos más evidentes del proceso dependiente de factores climáticos.

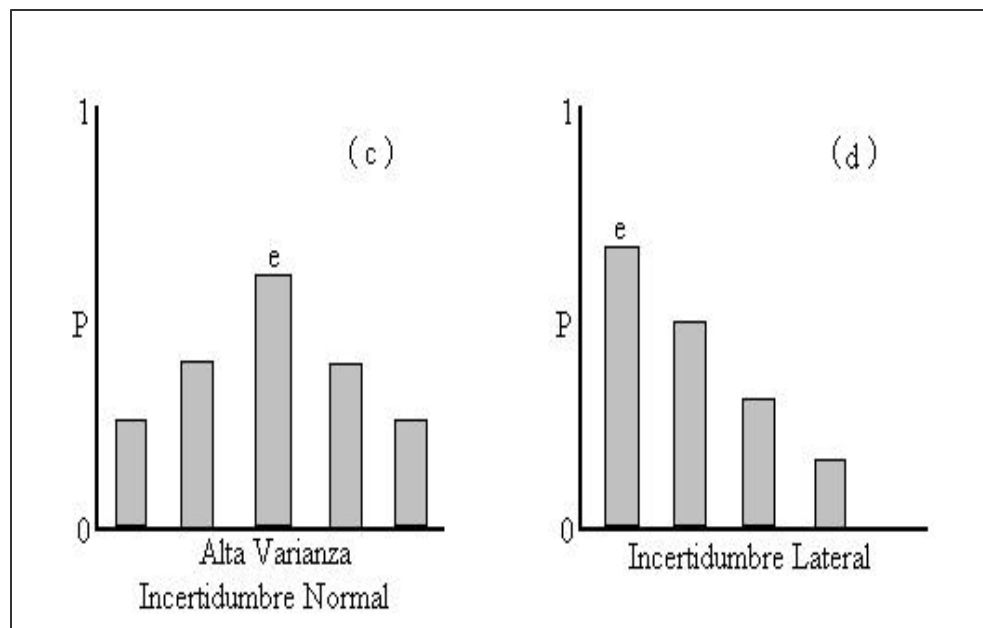
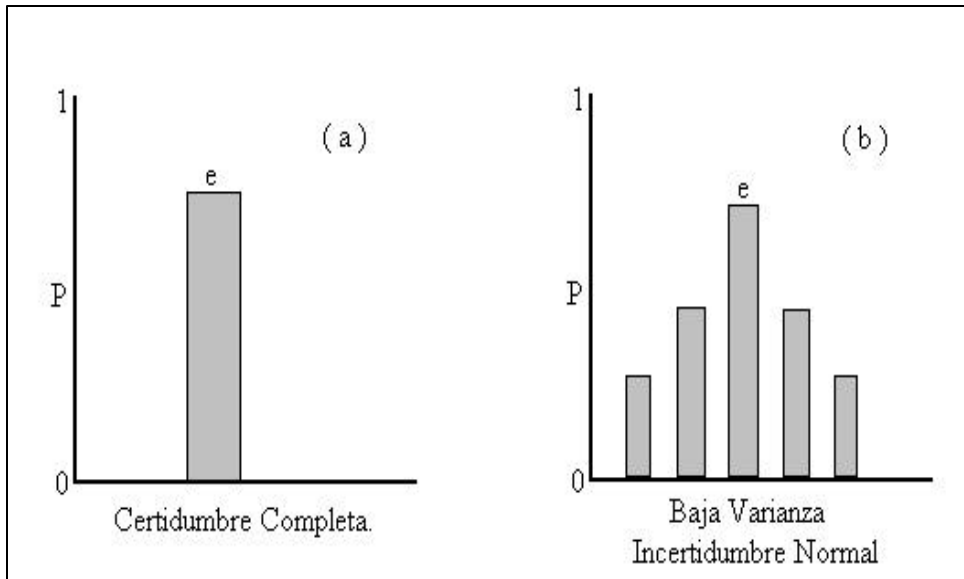
DETERMINACIÓN DE INCERTIDUMBRES

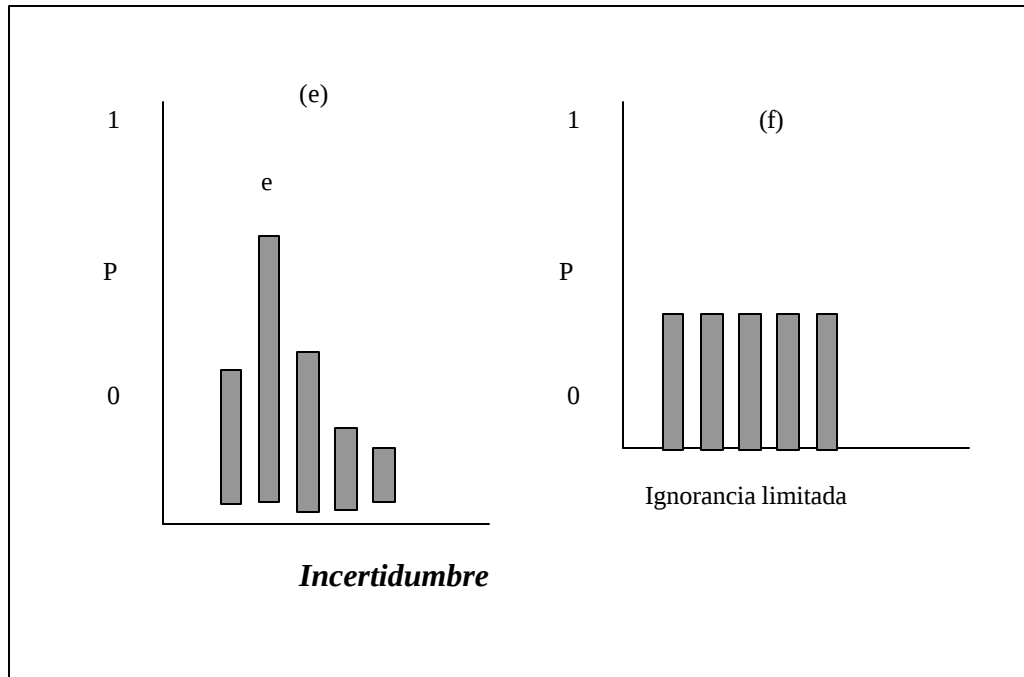
No existe ningún método capaz de predecir situaciones futuras tales como la demanda de servicios de un determinado sistema, una variación de las condiciones ambientales, la velocidad de una reacción química en un reactor en proyecto o la eficacia de un proceso de separación.

El ingeniero protege los sistemas que proyecta contra los efectos de la incertidumbre en los datos de diseño, considerando un cierto margen de seguridad. En muchas ocasiones, los componentes de una planta se diseñan premeditadamente para que tengan mayor duración y sean más flexibles y capaces que lo que aconseja la mejor información disponible para prever la posible influencia de variables desconocidas. Por otra parte, cuando existe incertidumbre sobre algún aspecto crítico de un sistema nuevo, el ingeniero puede decidir no correr el riesgo de construir la planta comercial directamente, recomendando el montaje de una pequeña planta piloto para ensayar el comportamiento del sistema, pero esto evidentemente encarece el proceso.

Durante las investigaciones y desarrollo de un proceso químico nuevo, uno de los problemas que requiere mayor atención y también significa una gran problemática, es el escalado del reactor químico, o sea, que las dificultades más comunes consisten en determinar el comportamiento de estos equipos cuando se someten a diferentes condiciones de trabajo, esto, por supuesto, es de sumo interés cuando se quiere llevar a cabo un estudio considerando la incertidumbre en el diseño del proceso.

TIPOS Y GRADOS DE INCERTIDUMBRE





- a) Un único valor e , que ocurrirá con certeza.
- b, c) El valor e , es el más probable que ocurra, otros valores podrían ocurrir pero con menos probabilidad a medida que se desvían de e . El rango de valores es una medida del rango de incertidumbre de la variable.
- d) El valor más probable e , ciertamente se puede alcanzar, pero no podría ser superado.
- e) Existe mayor probabilidad que el valor más probable e , sea superado, pero no alcanzado.
- f) El rango de valores es predecible y limitado pero no existe preferencia dentro del rango.

FUENTES DE INCERTIDUMBRE

La predicción del funcionamiento comercial de un proyecto de innovación posee enormes desafíos. En las etapas primarias del desarrollo de un proceso, las predicciones podrían estar basadas en un trabajo experimental limitado y podría descansar principalmente en los balances de materiales y energía. Los datos de laboratorio son primordiales para identificar los valores más reales para los parámetros claves del proceso.

La incertidumbre en la interpretación de los datos de pruebas pueden provenir de:

1. errores estadísticos en los datos,
2. diferencias en la configuración entre la unidad de desarrollo del proceso (a escala de laboratorio) y una planta de escala comercial,
3. problemas potenciales en el escalado de la unidad de desarrollo del proceso a un equipo de tamaño comercial.

La carencia de la experiencia de operación a escala completa para verificar las predicciones del funcionamiento a escala comercial significa que muchas de estas incertidumbres solamente pueden ser resueltas mediante la construcción de una planta de demostración a escala completa, con un costo considerable.

La incertidumbre en los parámetros claves del funcionamiento de un proceso innovativo conducirán a incertidumbres en las características claves de salidas, tales como: eficiencia de la planta y costo o emisión de contaminantes. Por ejemplo, las incertidumbres en las velocidades de flujos de sistemas claves podrían conducir a incertidumbre en el tamaño requerido de equipos de procesos, al consumo de reactantes y a los requerimientos auxiliares de energía, esto produce, por tanto, incertidumbre en los costos capitales y de operación.

Ahora bien, la estimación de las incertidumbres en los procesos químicos consta de los pasos siguientes:

1. Revisión de las bases técnicas para la incertidumbre en el proceso.
2. Identificación de los parámetros candidatos que deben ser tratados como inciertos.
3. Determinación de la fuente de información con respecto a la incertidumbre para cada parámetro.
4. Desarrollo, dependiendo de la disponibilidad de información, de estimados de incertidumbre.

Estos estimados de incertidumbre pueden estar basados en:

- Juicios u opiniones publicados en la literatura (los cuales están raramente disponibles).
- Información publicada, tanto cualitativa como cuantitativa, que puede ser usada para inferir un juicio acerca de la incertidumbre.
- Análisis estadístico de los costos.
- Juicios u opiniones de un panel de expertos o de un experto en un área determinada.

CARACTERIZACIÓN DE LAS INCERTIDUMBRES

En el diseño de plantas químicas con incertidumbre en los datos de diseño la bibliografía reporta dos formas para caracterizar las incertidumbres, que son:

1- Mediante distribuciones de probabilidad.

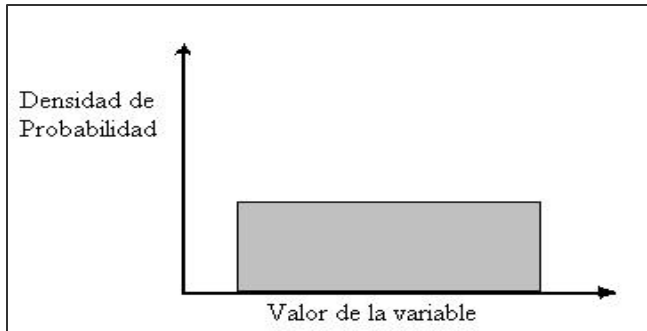
Douglas plantea que esta forma de caracterizar las incertidumbres no es la más adecuada porque muchas veces raramente se puede obtener esta información, además de que su uso implica la confección de un programa computacional enorme y complejo, a su favor hay varias razones, como:

- De todos es conocido que existe un cierto matrimonio entre variables aleatorias y la incertidumbre, y que una variable aleatoria puede ser bien representada por una determinada función de distribución.
- Toda la bibliografía científica relacionada con el estudio de la incertidumbre asocia la misma con una función de distribución, excepto los trabajos de Douglas.
- Existen suficientes softwares para la determinación de distribuciones de probabilidad, así como de los principales parámetros estadísticos de una muestra y de una población.

DISTRIBUCIONES DE PROBABILIDAD MÁS UTILIZADAS EN LOS ESTUDIOS DE INCERTIDUMBRE

A- Distribución de probabilidad uniforme

Su representación gráfica es:



La distribución uniforme describe el comportamiento de una variable cuya función de densidad de probabilidad tiene el mismo valor para cualquier valor de la variable que se considera. Es una función continua sumamente importante por su empleo en los estudios de simulación.

Matemáticamente, la función de densidad uniforme en el intervalo (c, b) queda definida como:

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{b-c} & \text{cuando } c \leq x \leq b \\ 0 & \text{para cualquier otro valor de } x \end{cases}$$

donde $(b-c)$ es el rango dentro del cual la variable incierta x debe caer.

La función de distribución acumulativa para este caso queda de la forma:

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(t) dt$$

Donde x es el valor particular que satisface la condición : $c \leq x \leq b$

$$F(x) = \int_{-\infty}^x \frac{1}{b-c} dt = \int_c^x \frac{1}{b-c} dt$$

$$F(x) = \frac{x-c}{b-c}$$

Esta distribución es útil cuando un experto quiere especificar un rango finito de valores posibles, pero es incapaz de decidir cuáles valores en el rango tienen mayor probabilidad de ocurrir que otros.

El uso de la distribución uniforme es también una señal de que los detalles acerca de la incertidumbre en la variable no son conocidos.

B- Triangular

Es similar a la uniforme, excepto que también se define una moda. Es usada cuando un experto quiere especificar un rango finito de valores posibles y su valor más probable. La distribución triangular puede ser simétrica o no. Como la uniforme, esta distribución indica que detalles adicionales acerca de la incertidumbre no son todavía conocidos. La distribución triangular es excelente para estudios de análisis de costos y fácil para obtener juicios acerca de dichos estudios.

C- Distribución normal o gaussiana

Matemáticamente, la función densidad de probabilidad viene dada por:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}s} * e^{-\frac{(x-m)^2}{2s^2}}$$

donde: μ es la media y σ es la desviación estándar. En los estudios de incertidumbre μ representa el valor nominal o de diseño de un parámetro dado; $|(x-\mu)|$ es la diferencia entre el valor nominal y el valor real de la variable para un momento dado. La desviación estándar (σ) es una medida de la dispersión (o incertidumbre de los valores individuales alrededor de la media). Aunque la media de la población y la desviación estándar no son siempre conocidas exactamente, ellas pueden ser estimadas a partir de los valores nominales de la correlación de diseño. Todas las tablas en la literatura para la distribución normal son para la distribución con $\mu = 0$ y $\sigma = 1$, y se le llama distribución normal estándar.

A partir de la ecuación se puede llegar a la forma estandarizada:

$$Z = \frac{x - m}{s}$$

y de aquí,

$$f(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} * e^{-\frac{z^2}{2}}$$

Donde z es la desviación normal estándar. El intervalo de confianza (por ejemplo del 95 %) para un parámetro de población dado, indica que en un muestreo repetido de una población conocida el 95 % de los intervalos calculados por el mismo método incluirá al valor del parámetro estimado. Al porcentaje (95 %) se le llama nivel de confianza, y a los valores finales del intervalo se les llama límites del intervalo. Si una variable x se escoge de una distribución normal, la

probabilidad es 0,95 que X cae en el intervalo $\mu - 1,96\sigma$ a $\mu + 1,96\sigma$. Este es llamado el intervalo de confianza del 95 % para X..

La desviación normal estándar z para un nivel del 95 % de confianza es igual a 1,96 y la desviación estándar de la media es igual a $\sigma / \sqrt{N}$, donde σ puede ser sustituido por s cuando este no se conoce. Los límites de confianza para la estimación de la media (μ) están dados por:

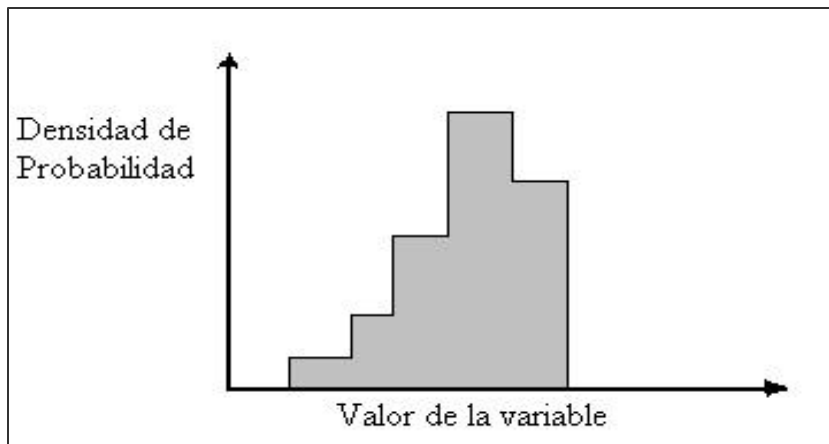
$$\bar{x} - 1,96 \frac{s}{\sqrt{N}} \leq m \leq \bar{x} + 1,96 \frac{s}{\sqrt{N}}$$

Otros valores de z y los correspondientes niveles de confianza, así como su representación gráfica pueden ser encontrados en la mayoría de los libros de estadística.

La distribución normal es una distribución simétrica con media, moda y mediana en el mismo punto, donde la media es el valor más probable de la variable. En una distribución normal la probabilidad de que x caiga en el intervalo $\mu \pm \sigma$ es de 0,68, dentro de $\mu \pm 2\sigma$ es de 0,98, y el 99 % de los valores de x caen dentro de $\mu \pm 3\sigma$.

La distribución normal es la más conocida y frecuentemente usada de todas las distribuciones de probabilidad. Su importancia radica en que un gran número de fenómenos en el campo de los procesos químicos pueden ser representados mediante esta distribución. Además, hay otras distribuciones de probabilidad que juegan un papel importante en la estadística moderna que derivan directamente de la distribución normal, como por ejemplo la distribución chi-cuadrado (χ^2), la distribución t ó (distribución t de Student) y la distribución F o distribución de Fisher; además, cuando se usa en los estudios de incertidumbre, σ no debe ser mayor que un 20 o un 30 % de la media, o de lo contrario la distribución debe ser truncada.

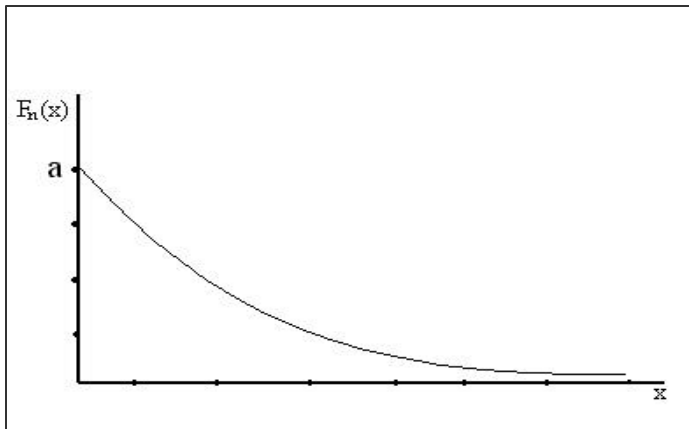
D- Distribución empírica de frecuencias



Aquí, el rango finito de valores posibles se divide en subintervalos. Dentro de cada subintervalo, los valores son uniformemente muestreados de acuerdo con una frecuencia específica para cada subintervalo. Esta distribución de frecuencias no es más que un histograma que puede ser utilizado para representar cualquier dato arbitrario o juicio acerca de las incertidumbres en un parámetro cuando este es continuo. Ella explícitamente muestra detalles de los juicios acerca de las incertidumbres.

E- Distribución exponencial

Su representación gráfica viene dada por:



Su expresión matemática es:

$$f(x) = a e^{-ax} \quad \text{con } a > 0 \text{ y } x \geq 0$$

Esta distribución exponencial es de naturaleza continua y su función de distribución acumulativa de probabilidades viene dada por:

$$F(x) = \int_0^x a * e^{-at} dt = 1 - e^{-ax}$$

F- Otras distribuciones

Existen otras distribuciones como la Gamma de Erlang, la Weibull, la Pareto, la Log-Normal y otras que también pueden ser usadas en estudios de incertidumbre y pueden ser encontradas en cualquier texto de estadística.

2. Mediante límites inferiores y superiores

- f_l , f_u y $f_l \leq f_n \leq f_u$

- esta información es muy fácil de obtener
- además, se puede asignar un factor de peso w , para cada límite para representar cuán frecuentemente f es representada por f_l , f_n y f_u .

Esta forma de caracterizar incertidumbres es la utilizada por Douglas junto con la determinación del factor de sobrediseño óptimo, en el costo del equipamiento del proceso.

Cuando se caracterizan las incertidumbres de forma adecuada y se tiene en cuenta el grado de flexibilidad/incertidumbre que se introduce en el diseño del proceso, se obtienen los resultados siguientes:

1. La planta será operable sobre el rango de incertidumbre o variación de parámetros.
2. Se puede obtener el diseño óptimo de la planta a partir de la implementación de una función de costo que incluya las principales variables de diseño, así como variables inciertas.
3. Suministra un estimado de los costos de obtención de valores exactos de los parámetros inciertos y(o) la colocación de un sistema de control de procesos para eliminar cambios en los parámetros.

MÉTODOS PARA ATACAR LA INCERTIDUMBRE EN LA INGENIERÍA QUÍMICA

La aproximación más común para manipular incertidumbres es o ignorarlas o usar un simple análisis de sensibilidad. En los análisis de sensibilidad los valores de un parámetro particular se varían desde un nivel bajo hasta un nivel alto, mientras todos los otros parámetros son mantenidos en sus valores nominales, observándose el efecto sobre algún parámetro clave de salida. En problemas prácticos, sin embargo, muchas variables de entrada podrían ser inciertas. La explosión combinatoria de posibles escenarios de sensibilidad rápidamente se convierte en inmanejable. Debido a esto es muy difícil identificar las variables de entradas para las cuales los resultados son más sensibles. Por tanto el análisis de sensibilidad no suministra la percepción de la probabilidad de obtención de cualquier resultado particular.

Otra aproximación muy usada en los estimados de costos emplea factores de contingencia.

El método más utilizado para incorporar incertidumbre en el diseño de equipos de procesos y de plantas químicas es el conocido **método de diseño clásico**.

La aproximación clásica al diseño asume que no existen incertidumbres o variaciones en las corrientes de alimentación, en las temperaturas, en las velocidades de flujo, en las composiciones. Asume que en los métodos de diseño, las propiedades físicas y los modelos son exactos. Bajo estas consideraciones se lleva a cabo el diseño y después que se concluye este se tiene en cuenta un factor de sobrediseño asignado por el diseñador para evadir las incertidumbres y asegurar que el sistema al menos trabaje adecuadamente. Este factor de sobrediseño está basado principalmente en la experiencia y juicio del diseñador y puede variar desde un 15 a un 100 %.

Tales métodos pueden aumentar innecesariamente el costo de adquisición de los equipos en el capital invertido por un lado y por otro no ser suficiente el capital invertido.

Sin embargo, es conocido que existen errores en los datos, en los modelos, flujos, temperaturas, concentraciones, etcétera, que cambiarán con el tiempo. Cuando el ingeniero afirma que la eficiencia de plato es 20 % más grande que su valor nominal, que el volumen o el área es 20 % más grande que su valor nominal, está considerando los factores de sobrediseño e intuitivamente está atacando la incertidumbre, por lo que el método clásico de diseño que todos conocen y aplican en la práctica profesional es el método más usado para atacar la incertidumbre.

De todo lo anterior se desprende que el método clásico de diseño no satisface en las condiciones actuales el diseño de una planta química real por la gran cantidad de variables aleatorias involucradas, y porque el margen de error lo establece de forma intuitiva el propio diseñador, por tanto surge la necesidad de recurrir a métodos de diseño que tengan en cuenta todas las incertidumbres presentes en las principales variables del proceso.

Este método clásico, conocido también como método de los factores de sobrediseño, tiene la ventaja de que es fácil y requiere de poca información. Sus desventajas son:

- No hay percepción del grado de flexibilidad del sistema que se diseña.
- Puede producir operación impracticable.
- Las interacciones no son normalmente consideradas.
- El resultado es un diseño no óptimo.
- Los valores de los factores de sobrediseño provienen de diferentes fuentes bibliográficas.
- La no-aplicación del mismo factor de sobrediseño en diferentes tipos de equipos.

Esta última desventaja conduce a un error bastante frecuente en el diseño de equipos de procesos y es el de considerar que un factor de sobrediseño específico para un componente de un proceso es aplicable de modo general a condiciones diferentes de aquellas que inicialmente condujeron a su adopción, incluyendo así este factor una fuente de error para el diseño. Un componente de un proceso no puede diseñarse sin contemplar el sistema en que él a de integrarse. Por ejemplo, cabe esperarse que una unidad de separación se diseñará con un factor de sobrediseño mayor si su afluente es la alimentación de un proceso que ha requerido una inversión de muchos millones de dólares que si, por el contrario, simplemente se conduce desde una zona de almacenamiento.

Otro método usado para incorporar la relación flexibilidad/incertidumbre en el diseño es el método del escenario del peor suceso o estrategia (Minimax). Este método se sustenta en obtener el peor diseño dentro de un conjunto de diseños posibles, protegiendo al diseñador contra lo peor que podría pasar en la planta diseñada y a partir de ese peor diseño obtener el diseño que desde el punto de vista económico brindará las máximas ganancias.

Según Rudd y Douglas este método consta de dos pasos:

1. Seleccionar f para maximizar $C(d, z, f)$.
2. Seleccionar d, z para minimizar $C^*(d, z)$ tal que:
 $h^*(d, z) = 0 \quad g^*(d, z) = 0$
 donde C^* , h^* y g^* son C , h , y g evaluadas en $f = f^*$ donde f^* es el valor de f que maximiza $C(d, z, f)$.

Notas:

- el problema más complejo es la optimización del paso 2.
- frecuentemente f puede ser obtenido de la experiencia ingenieril.
- cuando f se encuentra el problema 1 se convierte en el caso 2.

♦ **Ventajas:**

- Fácil (se puede obtener el peor suceso de la experiencia ingenieril o de la simulación).

♦ **Desventajas:**

- Un sobrediseño para la peor operación el 100 % de las veces.
- No es óptimo.
- El proceso podría ser no operable en un rango de condiciones de operación.

Este método para atacar la incertidumbre es el menos empleado, la información sobre el mismo es escasa y se menciona solo a modo de información.

Los otros dos métodos utilizados para la determinación de incertidumbres usan una aproximación estadística. Buckley fue el primero en usar una aproximación estadística al dimensionamiento de equipos de procesos y a la determinación de factores de sobrediseño. Buckley aplicó su método en el diseño de intercambiadores de calor, sugiriendo que el tamaño del equipo (en este caso área) debía ser calculado primero de valores nominales para temperaturas, velocidades de flujo, capacidades específicas y coeficientes de transferencia de calor. Entonces, basado en la suposición de que las incertidumbres siguen la curva de probabilidad normal, determinó las desviaciones estándar para cada variable, a partir de las incertidumbres individuales (desviaciones estándar), el efecto de cada una sobre la incertidumbre total del área se determina. Una vez que se conoce σ_a el efecto global, o sea el factor de sobrediseño, puede ser determinado de acuerdo con el nivel de confianza deseado.

Este método es muy simple y adolece de falta de rigor para estudiar el efecto de variables aleatorias sobre el diseño, no brindando la posibilidad del ajuste de las mismas a otras funciones de distribución que no sea la normal.

Otra aproximación estadística a la determinación de incertidumbres en el dimensionamiento de equipos de procesos ha sido sugerida por Berryman y Himmelblau. Su método usa una simulación

tipo Monte Carlo del equipamiento del proceso, donde fluctuaciones aleatorias, pero reales, de las variables y parámetros de entrada son introducidas en cada simulación. Conociendo la incertidumbre en cada variable involucrada, un número aleatorio generado de una distribución normal, teniendo la misma media y desviación estándar se sustituye por la variable, y el modelo estocástico para el proceso se evalúa; teniendo tantas simulaciones del equipamiento del proceso como se desee, la incertidumbre en el tamaño puede ser determinada a partir de las desviaciones estándar de la muestra de salida y el nivel de confianza deseado.

Por este método se obtiene un factor de sobrediseño óptimo y se obtiene por tanto el valor más probable para el dimensionamiento de equipos de procesos, aunque no brinda una metodología heurística que parta desde la propia concepción del proceso.

Este método es el más utilizado para llevar a cabo estudios de incertidumbre y ha sido usado por Al-Zakri en el diseño de una red de intercambio de calor y en el análisis de factibilidad económica de nuevas plantas nucleares (producción de energía nuclear), y es recomendado por Douglas como el más eficiente a la hora de determinar incertidumbres.

Pedraza propone una metodología que se basa en tres etapas fundamentales:

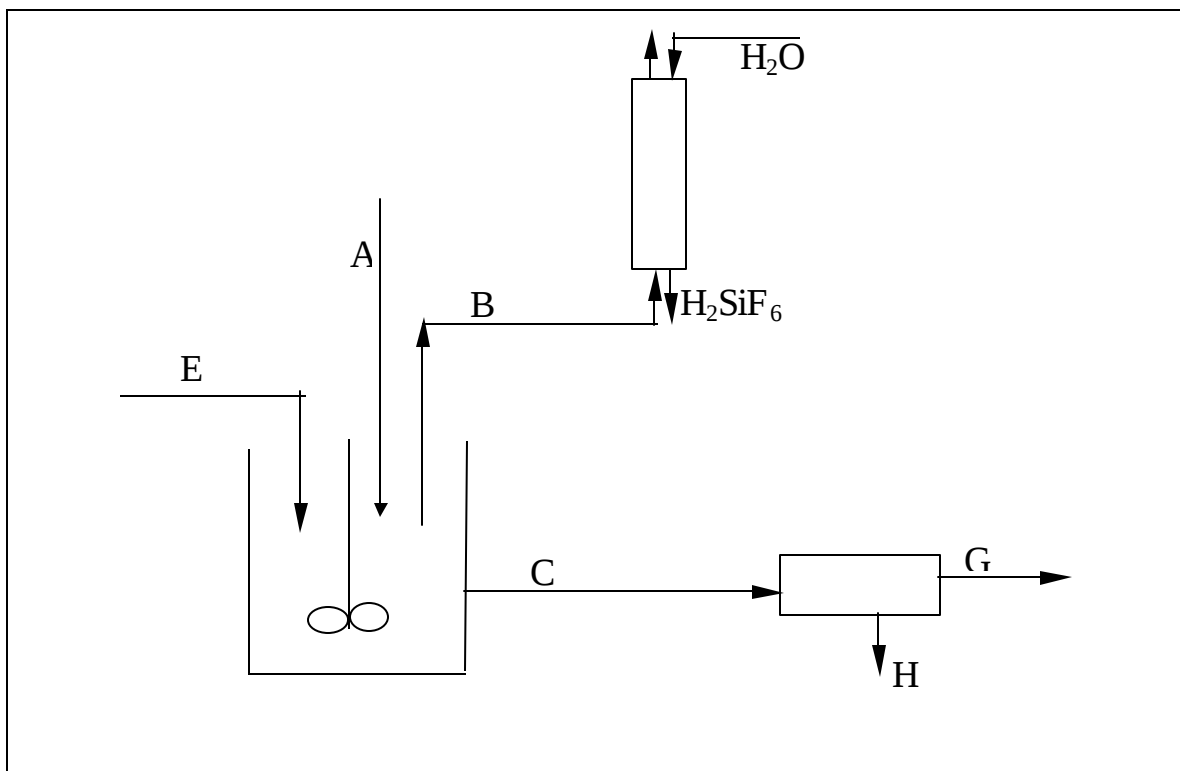
1. Definición de las variables de diseño y parámetros del proceso:
Se definen todas las variables y se especifica cuáles introducen incertidumbres. Se propone un trabajo experimental mínimo basado en diseño de experimentos, escalado, estudio de sensibilidad para las variables inciertas, etcétera.
2. Simulación estadística del proceso:
Se formulan las distribuciones de probabilidad y se aplica la simulación estadística para obtener los balances de materiales y energía con incertidumbre.
2. Selección de la opción de diseño más adecuada, considerando la incertidumbre y el costo.

De esta forma se obtiene el verdadero dimensionado de los equipos del proceso y el verdadero factor de sobrediseño, considerando la incertidumbre y un nivel de confianza deseado.

Ejemplo 8.1:

Obtención de ácido fosfórico (H_3PO_4) a partir de fosforita (mineral rico en $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, rico en P_2O_5).

Esquema tecnológico:



donde :

A: Fosforita

B: Gases que se desprenden de la reacción

C: Mezcla a la salida del reactor

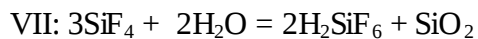
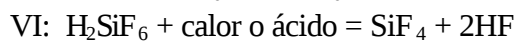
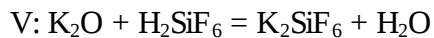
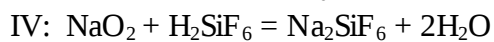
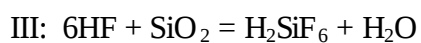
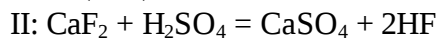
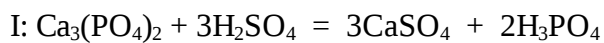
E: Ácido sulfúrico

G: Torta.

H: Ácido fosfórico

En la literatura se dispone de ciertos datos del proceso, entre ellos se encuentran:

Reacciones que ocurren:





De experimentos en el ámbito de laboratorio se obtuvieron otras informaciones necesarias para el balance como son:

Contenido de una muestra del mineral en por ciento (%)

$\text{P}_2\text{O}_5 = 29,16$	$\text{TiO}_2 = 0,19$
$\text{CaO} = 55,54$	$\text{MgO} = 0,48$
$\text{SiO}_2 = 8,10$	$\text{Na}_2\text{O} = 0,53$
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,96$	$\text{F} = 0,29$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,55$	$\text{K}_2\text{O} = 0,28$

Se obtuvo además el contenido de P_2O_5 en cada corriente:

Corriente	Símbolo	Cont. de P_2O_5 en %
Fosforita	A	29,16
Pulpa que sale del reactor	C	13
Torta	G	1
Ácido fosfórico	H	25

istema (se ejemplificará con el reactor determinando su volumen).

Nota: En la experimentación en el laboratorio se observó el alto nivel de espuma durante la etapa de reacción química.

Método clásico

- Determinación de los flujos de procesos a partir de balances de materiales y energía. Haciendo un análisis del contenido del mineral y un estudio de cada una de las reacciones y mediante cálculos de balance se puede determinar el consumo de H_2SO_4 .

- Cálculo del consumo de ácido sulfúrico:

Se consume ácido sulfúrico en la reacción I y II:

$$\text{Consumo de H}_2\text{SO}_4 = (0,7.A + 0,0036.A)/0,65 \quad (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ al } 65 \% \text{ peso en agua})$$

La reacción estequiométricamente necesita 1,08 de ácido sulfúrico por cada uno de fosforita ($E/A = 1,08$), pero se debe añadir un exceso de ácido debido al incremento de la velocidad total que eso implica, siendo la relación ácido-roca de tres de ácido por cada una de roca ($E/A = 3$).

- Para las reacciones se calculan los demás términos. Para una base de 5 t/día de ácido fosfórico se necesita hacer reaccionar 4,46 t/d de roca fosfórica (A) con 13,38 t/d de ácido sulfúrico al 65 % (E), con esta reacción se obtiene además 5,13 t/d de torta (G) y 0,8 t/d de gases desprendidos en la reacción (B).
- Con los valores de las corrientes se calculan las características dimensionales del equipamiento y los requerimientos energéticos como son las potencias para la manipulación de los fluidos y la chaqueta de calentamiento del reactor.

Relaciones para el cálculo del volumen del reactor:

$$\tau_M = (C_{A0} * V / F_{A0}) = C_{A0} * X_A / -r_A$$

donde: C_{A0} : Concentración inicial de A

F_{A0} : Flujo inicial de A, V – Volumen del reactor

X_A : Conversión

r_A : Velocidad de reacción de A

τ : Tiempo espacial.

$$V = 490,71 \text{ gal } (1,85 \text{ m}^3)$$

Por la espuma observada y otros factores de seguridad se necesita dar un valor de sobrediseño; intuitivamente, por la experiencia se toma alrededor de 40 %:

$$V = 490,71 \text{ gal.} * 1,4 = 686,99 \text{ gal } (2,59 \text{ m}^3)$$

ANÁLISIS DE LA PLANTA CONSIDERANDO INCERTIDUMBRE

Como variable aleatoria se seleccionó la composición de la materia prima, en este caso de mineral fosforita. Es de esperar, por tanto, que cambios aleatorios en la composición de la materia prima trae aparejado cambios en las dimensiones de los equipos de procesos, con respecto a los valores calculados para el diseño básico, por lo que es conveniente realizar el balance de materiales y energía considerando la incertidumbre en esa variable aleatoria, lo que sirve de base para el diseño con incertidumbre.

DETERMINACIÓN DE LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN PARA CADA VARIABLE

Para la determinación de las funciones de distribución de las variables inciertas (composición del mineral) se tomaron muestras del yacimiento, determinándose la composición de cada componente y a través del programa **Disma**, se determinó la función de distribución de mejor ajuste con sus estadísticos.

A continuación se muestran todas las variables con sus estadísticos, así como, la función de distribución que mejor se ajusta:

Componente	Media	Varianza	Desviación	Distribución
P ₂ O ₅	27,19	12,47	3,53	Normal
Fe ₂ O ₃	5,16	3,12	1,76	Normal
CaO	43,58	44,09	6,64	Pareto
TiO ₂	0,26	0,0009	0,03	Weibull
Na ₂ O	0,32	0,01	0,13	Rayleigh
CaCO ₃	34,94	249,56	15,7	Log. Normal
F	0,4	0,03	0,19	Rayleigh
Al ₂ O ₃	5,81	4,02	2,060	Normal
SiO ₂	0,22	11,65	3,41	Log. Normal

Las ecuaciones del balance material se plantean simbólicamente (con posibilidad de variar las composiciones) dando como resultado un rango amplio de variación de las corrientes. Para un intervalo de confianza del 95 % en la distribución normal la $Z_c = 1,96$. Ahora al calcular los parámetros de diseño se tienen en cuenta estos elementos y se calcula el sobrediseño necesario a cada componente del proceso, por ejemplo:

$$V = V_M + 1,96\sigma$$

Donde: V_M : Volumen medio de la muestra de salida, y σ es la desviación típica de dicha muestra.

Los valores de V oscilaron entre 413,08 gal (1,56 m³) y 738,07 gal (2,78 m³), con media $V_M = 2,0869$ m³ y desviación típica $\sigma = 3,87 \cdot 10^{-1}$, obteniéndose como valor final (tamaño del equipo):

$$V = 2,0869 + 1,86 (3,87 \cdot 10^{-1}) = 2,8458 \text{ m}^3$$

Resumen:

Obsérvese que la diferencia sumada es de aproximadamente 0,76 m³, lo que representa un factor de sobrediseño de 36 %, referido al valor medio del volumen.

PROBLEMA PROPUESTO

En el problema propuesto en el tema 1, referido a la elección de un Sistema Tecnológico Complejo, analice las fuentes de incertidumbres más probables y las inferencias que pueden tener en el estudio del mismo.

ANEXO 1: TÓPICOS COMPLEMENTARIOS

UNIDADES Y DIMENSIONES

MAGNITUDES FÍSICAS, UNIDADES Y DIMENSIONES

Se llama “**magnitudes físicas**” a los elementos que caracterizan un **sistema**. Como ejemplo podemos citar la longitud, el volumen, la temperatura, la energía y así pueden encontrarse un número incontable de magnitudes físicas. Para facilitar el análisis de un sistema determinado no se consideran todas las magnitudes físicas, sino un número mínimo posible del cual dependen todas las demás. A este grupo, generalmente reducido, se le llama **magnitudes físicas fundamentales**. La relación existente entre cualquier magnitud física y las fundamentales se llama **dimensión**. Cuando se alude a las dimensiones de un término determinado, este se encierra entre corchetes. Así surgen los sistemas dimensionales, de los cuales se muestran dos ejemplos:

Sistema	Magnitudes físicas fundamentales
Absoluto	Masa-Longitud Tiempo-Temperatura
Gravitacional	Fuerza-Longitud-Tiempo-Temperatura

Existen muchos otros sistemas que con el tiempo han ido perdiendo interés para su utilización. Observe que si en sistema absoluto, la fuerza no está definida como magnitud fundamental, debe derivarse de estas y por lo tanto:

$$Fuerza = Masa \frac{Longitud}{(Tiempo)^2}$$

En igual forma:

$$Energia = Masa \frac{(Longitud)^2}{(Tiempo)^2}$$

Si se busca la masa en sistema gravitacional quedará de la forma siguiente:

$$Masa = Fuerza \frac{(Tiempo)^2}{Longitud}$$

y la energía será entonces:

$$Energia = Fuerza (Longitud)$$

Las magnitudes físicas se representan a través de las unidades y como es conocido el metro, el pie, la pulgada, etcétera, son unidades de **longitud**, el segundo, la hora, el día, el año, son unidades de **tiempo**. Debe tenerse presente que los sistemas de unidades cumplen las mismas leyes que los sistemas dimensionales. A continuación se presentan algunos ejemplos:

Sistema **MKS** (metro-kilogramo-segundo)

Absoluto

M: Longitud (m)

K: Masa (kg)

S: Tiempo (s)

Gravitacional

M: Longitud (m)

K: Fuerza (kg)

S: Tiempo (s)

Observando ambos sistemas se concluye que el kilogramo puede ser masa o fuerza, de acuerdo con el sistema que se esté utilizando. Si se decide que el kg sea masa, se está utilizando el sistema **MKS** absoluto y entonces la fuerza será:

$$Masa = kg \frac{m}{s^2} = Newton (N)$$

Si por el contrario se decide que el kg sea fuerza, se estará utilizando el sistema gravitacional, y entonces la masa será:

$$Masa = kg \frac{m}{kg^2} = UTM (Unidad Tecnica de Masa)$$

Antiguamente se utilizaban sistemas mezclados donde había que diferenciar el kilogramo-fuerza (**kgf**) y el kilogramo-masa (**kgm**), para esto se hacía necesario el uso de factores de conversión tales como **gc**, numéricamente igual a la aceleración de la gravedad y dimensionalmente igual a la división entre la fuerza en los dos sistemas utilizados:

$$(kgm(\frac{m}{s^2}) / kgf)$$

Este análisis puede hacerse en igual forma con el **CGS** (centímetro-gramo- segundo) o el sistema **inglés** (pie-libra-segundo).

SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES (SI)

Este sistema declara siete unidades fundamentales (metro, kilogramo, segundo, Amperio, Kelvin, mol y candela) y dos adicionales (radian y estereoradian). Se basa en las características del sistema absoluto y sus unidades y dimensiones más importantes aparecen en la tabla A.1

El Sistema Internacional es un sistema compacto, ya que todas las unidades derivadas tienen relación con las magnitudes fundamentales y no se necesitan en su uso factores de conversión como pudo observarse en la tabla A.1. Hay magnitudes físicas que no tienen dimensiones, estas magnitudes se llaman adimensionales y entre ellas se encuentran los ángulos, funciones trigonométricas, las magnitudes relativas (como los esfuerzos), los operadores matemáticos (derivadas, integrales, incrementos delta), los grupos numéricos, etcétera.

CONVERSIÓN DE UNIDADES

Es posible encontrar magnitudes físicas expresadas en diferentes unidades y generalmente es aconsejable expresarlas todas en el mismo sistema. No es posible sumar dos valores encontrados en fuentes de datos diferentes si están en distintas unidades, ejemplo 5 pies y 3 metros.

Método propuesto para conversión de unidades

1. Se busca el factor de conversión en una tabla. Generalmente aparece como una igualdad.
2. Se parte del valor que quiere convertirse, escribiendo las conversiones en forma de fracción.

Tabla A.1 Dimensiones y Unidades del Sistema Internacional

Magnitud	Unidad SI
----------	-----------

Nombre	Dimensión	Nombre	Símbolo
Longitud	L	Metro	m
Masa	M	Kilogramo	kg
Tiempo	T	Segundo	s
Intensidad de corriente eléctrica	I	Amperio	A
temperatura termodinámica	Ø	Kelvin	K
Cantidad de sustancia	N	Mol	mol
Intensidad luminosa	J	Candela	cd
Ángulo plano	-	Radian	rad
Ángulo sólido	-	Esteroradián	sr
Superficie	L^2	metro cuadrado	m^2
Volumen	L^3	metro cúbico	m^3
Velocidad	LT^{-1}	metro por segundo	m/s
Viscosidad	$ML^{-1}T^{-1}$	kilogramo por metro segundo	Pa.s
Aceleración	LT^{-2}	metro por segundo	m/s^2
Frecuencia	T^{-1}	Hertzio	Hz
Densidad	ML^{-3}	kilogramo por metro cúbico	kg/m^3
Fuerza	LMT^{-2}	Newton	N
Presión	$ML^{-1}T^{-2}$	kilogramo por metro segundo cuadrado	Pa
Energía	ML^2T^{-2}	kilogramo metro por segundo cuadrado	J

Ejemplo A.1:

Convertir 5 pies en metros.

Solución:

En una tabla de conversiones aparecen los datos siguientes: 1 pie = 12 plg., 1plg = 2,54 cm y 1m = 100 cm. Se parte del valor 5 pies y se realizan las conversiones necesarias escribiendo la igualdades como fracciones.

$$5 \text{ pies} \frac{12 \text{ plg}}{1 \text{ pie}} \frac{2.54 \text{ cm}}{1 \text{ plg}} \frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}} = 1,524 \text{ m}$$

Es importante realizar las operaciones de esta forma obviando el uso de la regla de tres que representaría una demora en estos casos.

CONSISTENCIA DIMENSIONAL

Todos los términos sumados de una expresión teórica deben tener las mismas dimensiones. Se dice que son dimensionalmente homogéneas o que tienen consistencia dimensional. En caso de expresiones empíricas, puede no cumplirse este principio, pero hay que especificar el sistema de unidades a utilizar.

Ejemplo A.2:

Demuestre que la fórmula mediante la cual se determina el período de un péndulo simple tiene consistencia dimensional.

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{L}{g}}$$

donde:

[T] = período = T [L] = longitud = L

[g] = aceleración = LT⁻² [2] = adimensional

Sustituyendo

$$T = \sqrt{\frac{L}{LT^{-2}}} = \sqrt{T^2} = T$$

Tiene consistencia dimensional, ya que las dimensiones de los dos términos son idénticas. Cuando un término aparece encerrado entre corchetes se está indicando las dimensiones de dicho término. Ejemplo: [A] significa dimensiones de A.

Ejemplo A.3:

Plantee la consistencia dimensional de la expresión para determinar la altura de un proyectil lanzado.

$$Y = [V_0 \text{ sen } \phi] t - \frac{1}{2} g t^2$$

Solución:

observe que hay tres sumandos

$$[Y] = L$$

$$\left[-\frac{1}{2}\right] = \text{adimensional}$$

$$[V_0] = LT^{-1}$$

$$[g] = LT^{-2}$$

$$[\text{sen } \phi] = \text{adimensional}$$

$$[t^2] = T^2$$

$$[t] = T$$

Sustituyendo

$$L = LT^{-1} T = LT^{-2} T^2$$

$$L = L = L \quad \text{tiene consistencia dimensional.}$$

La consistencia puede plantearse utilizando un sistema determinado de unidades y se obtienen los mismos resultados. ¡Compruébelo!

ANÁLISIS DIMENSIONAL

El análisis dimensional suministra una técnica para expresar el comportamiento de un sistema físico en términos de un número mínimo de variables y de forma que la relación no sea afectada por el cambio de unidades de medida. Esta técnica tiene tres pasos fundamentales:

1. Análisis preliminar para determinar qué variables rigen el comportamiento del sistema. Se basa en la experiencia y se realiza de forma tentativa para ir discriminando las variables que no influyen.
2. Es puramente analítico y se basa en el principio de la consistencia dimensional. Este análisis va dirigido a la búsqueda de la relación entre las variables, determinadas en el primer paso.
3. Un nuevo paso experimental para determinar los factores numéricos de la expresión determinada en el análisis anterior.

Para el paso intermedio existen muchos métodos, dentro de los que se destaca el de Rayleigh. Este método presupone que la relación entre la variable dependiente y las independientes es una serie de potencias.

Ejemplo A.4:

Una vez realizado experimentos preliminares, se ha determinado que la fuerza de arrastre sobre una esfera que se mueve, en el seno de un líquido depende de su diámetro (d), de la velocidad con que se mueve (v), y la viscosidad (μ) del líquido.

Solución:

Observe que debe ser encontrada la relación:

$$F = f(d, v, \mu)$$

1^{er} paso: Planteamiento de la serie de potencia

$$F = [\alpha_1 (d^{a_1} v^{b_1} \mu^{c_1})] + [\alpha_2 (d^{a_2} v^{b_2} \mu^{c_2})] + \dots$$

En esta expresión α_1, α_2, a, b y c son constantes adimensionales, cuyos valores son determinados en la expresión. Los valores de las potencias a, b, c se determinan de acuerdo con la consistencia dimensional, $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ se determinan experimentalmente.

2^{do} paso: La expresión propuesta debe tener consistencia dimensional

$$[F] = [\alpha_1 (d^{a_1} v^{b_1} \mu^{c_1})] = [\alpha_2 (d^{a_2} v^{b_2} \mu^{c_2})] = [\dots]$$

Puede trabajarse con solo dos términos, pues las a, b y c de cada término serán iguales.

3^{er} paso: Se buscan las dimensiones de cada magnitud física en un sistema determinado. En el sistema absoluto:

$$[F] = MLT^{-2}$$

$$[v] = LT^{-1}$$

$$[d] = L$$

$$[\mu] = ML^{-1}T^{-1}$$

Estas dimensiones se sustituyen en la expresión que indica la consistencia dimensional:

$$MLT^{-2} = L^{a_1} (LT^{-1})^{b_1} (ML^{-1}T^{-1})^{c_1}$$

lo que es igual:

$$MLT^{-2} = (L^{a_1+b_1+c_1})(T^{-b_1-c_1})(M^{c_1})$$

4^{to} paso: Comparando las potencias, magnitud por magnitud, deben ser idénticas en cada termino:

$$\begin{array}{ll} M: & 1 = c_1 \\ L: & 1 = a_1 + b_1 - c_1 \\ T: & -2 = -b_1 - c_1 \end{array}$$

Como puede observarse se ha formado un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas, el cual se resuelve fácilmente llegando a la conclusión siguiente:

$$c_1 = 1 \qquad b_1 = 1 \qquad a_1 = 1$$

5^{to} paso: Estos valores de las potencias obtenidas se pueden extrapolar a los demás términos y sustituirlos en la serie de potencias.

$$F = a_1(d \vee m) = a_2(d \vee m) = d \vee m(a_1 + a_2 + \dots) = a(d \vee m)$$

a lo que es igual

$$a = \frac{F}{d \vee m}$$

Puede observarse que el grupo $(\frac{F}{d \vee m})$ es adimensional (haga la prueba). Ya se ha encontrado

la relación, ahora falta determinar el valor de α y esto se logra realizando una serie de experiencias. Como puede observarse el valor de este grupo es independiente del sistema de unidades utilizado.

Las expresiones obtenidas por los métodos de análisis dimensionales quedan siempre en esta forma (función de grupos adimensionales) y son de gran utilidad en ingeniería. Los grupos adimensionales de uso más difundido y cuyo valor numérico es en ocasiones representativo de las características de un proceso determinado, aparecen en la tabla A.2.

Tabla A.2. Grupos Adimensionales

Nombre	Representación	Utilidad
Reynolds	$Re = \frac{l \cdot v \cdot \rho}{\mu}$	Intensidad de Flujo
Schmidt	$Sc = \frac{\mu}{r \cdot D_{AB}}$	<i>Difusión en transferencia de masa</i>
Prandtl	$Pr = \frac{cp \cdot \mu}{k}$	Difusión en transferencia de calor
Donde :		
l: longitud		D_{AB} : Difusividad
μ : viscosidad		Cp : capacidad calorífica
ρ : densidad		k : conductividad térmica
		v : velocidad

Un ejemplo de ecuación determinada por métodos de análisis dimensional es la que caracteriza el proceso de calentamiento de una tubería. Para determinados rangos de trabajo puede utilizarse la expresión:

$$N_{Nu} = 0.023(N_{Re})^{0.8}(N_{Pr})^{\frac{1}{3}}$$

donde: N_{nu} es el número de Nusselt y los demás valores son conocidos.

La cantidad de números adimensionales que tiene una expresión puede inferirse del teorema de Buckingham:

$$N = n - m$$

donde :

N : cantidad de grupos adimensionales

n : magnitudes físicas (variables) que afectan el sistema

m: magnitudes físicas fundamentales utilizadas en el sistema dimensional.

Para el ejemplo expuesto de la fuerza de arrastre:

$$n = 4 (F, d, v, \mu)$$

$$m = 3 (M, L, T)$$

$$N = 4 - 3 = 1$$

Con antelación puede determinarse que esta expresión solo tendría un grupo adimensional.

MAGNITUDES DE USO FRECUENTE EN INGENIERÍA

Antes de dar una explicación detallada de estas magnitudes, se hará una mención sobre uno de los aspectos de mayor interés en la asignatura y en la actividad del ingeniero químico como tal, y establecer las relaciones entre dos categorías establecidas como conceptos de máxima generalidad y que a menudo se prestan a confusión al ser manejados sin la debida corrección.

Estas categorías son: **cantidad** y **composición**. Cantidad se refiere al aspecto cuantitativo: **qué magnitud** tiene un sistema. Composición se refiere al aspecto cualitativo: **quiénes y en qué proporción** componen un sistema.

La cantidad se representa a través de una magnitud que exprese la magnitud del sistema, la masa, el volumen, los moles; la composición a través de relaciones entre cantidades tales como fracciones, por cientos u otras que no respondan a un sistema dimensional o de unidades determinadas.

A lo largo de este trabajo se estudiarán diversas expresiones que relacionan las magnitudes que relacionan la cantidad de un sistema, convertir masas en moles o volumen y las relaciones inversas. Es importante que se conozcan algunas de estas expresiones, así como las relaciones entre las diversas formas de expresar composición.

La masa y la cantidad de sustancia, se relacionan a través de la masa molecular

$$masa = cantidad\ de\ sustancia \cdot masa\ molecular \quad (m = m \cdot MM)$$

Esta expresión puede despejarse en cualquier sentido y llegar a una conclusión interesante: la masa molecular tiene magnitudes (o dimensiones) de masa entre cantidad de sustancia y su valor es independiente del sistema de unidades utilizado.

Ejemplo A.5

Determine la masa molecular del agua (H_2O)

Solución:

De una tabla de masas atómicas:

$$MA_{H_2O} = 16 \qquad MA_{H_2} = 1$$

$$MM_{agua} = (1 \cdot 2) + 16 = 18$$

Estas 18 unidades de masas atómicas pueden entenderse como 18 kg/kmol ó 18 lb/lbmol, ya que su valor es independiente del sistema de unidades.

Ejemplo A.6

Determine la cantidad de sustancia que representan 36 kg de agua.

Solución:

$$n = \frac{m}{MM} = \frac{36}{18} = 2 \text{ Kgmol}$$

Ejemplo A.7

Determine la masa a que equivalen 10 moles de CO₂.

Solución:

Según la tabla de masa atómicas:

$$MA_C = 12 \qquad MA_{O_2} = 16$$

$$MM_{CO_2} = 12 + (2 \cdot 16) = 44$$

$$masa = 10 \text{ mol} \cdot 44 \frac{g}{mol} = 440g$$

Las relaciones entre las masas, mol y volumen serán estudiadas en el segundo tema de la asignatura.

DIVERSAS FORMAS DE EXPRESAR LA COMPOSICIÓN UNA MEZCLA

Fracción mol: Una mezcla de tres componentes A, B y C tendrán la siguiente composición expresada en fracción mol:

$$\text{Fraccion mol de } A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C}$$

$$\text{Fracción mol de } B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C}$$

$$\text{Fracción mol de } C = \frac{n_C}{n_A + n_B + n_C}$$

Observe que la suma de las fracciones debe ser igual a la unidad.

Fracción peso: Una mezcla de dos componentes J y K tiene la siguiente composición expresada en fracción peso (o masa):

$$\text{Fracción peso de } J = \frac{m_J}{m_J + m_K} :$$

$$\text{Fracción peso de } K = \frac{m_K}{m_J + m_K}$$

Observe que la suma de estas fracciones debe ser la unidad.

De la misma forma puede determinarse la composición expresada en fracción volumen o en fracción presión. Siempre la última fracción puede determinarse por diferencia con la unidad.

Por ciento (%): Es el resultado de multiplicar la fracción (en cualquier dimensión) por 100. Observe que la suma de los por cientos debe ser 100 y que el último valor puede hallarlo por diferencia con ese valor.

Ejemplo A.8:

Una mezcla gaseosa tiene 36 kg de H₂O y 44 kg de CO₂, determine su composición expresada en fracción peso y en por ciento (%) mol.

Solución :

$$\text{Masa Total} = 36 + 44 = 80 \text{ kg}$$

$$\text{Fracción peso } H_2O = \frac{36}{80} = 0,45$$

$$\% \text{ mol de } H_2O = \left(\frac{\cancel{36}/18}{\cancel{44}/44 + \cancel{36}/18} \right) \cdot 100 = 66,6 \quad \% \text{ mol de } CO_2 = 100 - 66,6 = 33,34$$

Tanto el por ciento (%) como la fracción son adimensionales, pues es una relación entre las mismas unidades, pero si estas unidades se diferencian mencionando a qué compuesto se refieren, pueden darse unidades a estas relaciones. Para el caso anterior puede expresarse:

1. Hay 0,45 kg de H_2O , cada vez que hay un kg de mezcla y ahora existe una diferencia entre las unidades.
2. Hay 33,34 kmol de CO_2 , cada vez que hay 100 kmol de mezcla y de esta forma se diferencian las unidades.

En ambos casos puede utilizarse la relación en cuestión como un grupo con dimensiones.

Base de cálculo: Es una referencia que se utiliza cuando se tienen datos de composición y se necesitan datos de cantidad. Es un valor supuesto arbitrariamente, pero sujeto a reglas que están estrechamente ligadas al dato de composición con que se cuenta. Las dimensiones de la base de cálculo deben corresponder al denominador del dato de composición para poder a partir de obtener las cantidades deseadas.

Ejemplo A.9:

La composición de una mezcla gaseosa expresada en por ciento (%) peso es como sigue (H_2O -45 %, CO_2 -55 %). Expresa la composición en % mol (uno de los usos más comunes de la base de cálculo.).

Solución :

1. Ante todo se impone una pregunta: ¿qué respuesta se desea?

$$\% \text{ mol } H_2O = \left(\frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{CO_2}} \right) \cdot 100 \quad \% \text{ mol de } CO_2 = 100 - \% \text{ mol de } H_2O$$

Como puede observarse, para hallar la nueva forma de composición hacen falta dos cantidades, n_{CO_2} y n_{H_2O} . Hace falta suponer una base, ya que no hay datos de cantidad.

2. Suposición de la base:

Interpretación del dato:

$$\% \text{ mol } H_2O = \frac{45 \text{ kg de agua}}{100 \text{ Kg de mezcla}} \quad \% \text{ mol } CO_2 = \frac{55 \text{ kg de } CO_2}{100 \text{ Kg de mezcla}}$$

La base debe estar estrechamente ligada al denominador del dato: **masa de mezcla**, el número es arbitrario, pero el más cómodo para utilizar es 100 (haga posteriormente la prueba con 5).

Base : 100 kg de mezcla

(Puede haberse interpretado el por ciento (%) en otra unidad de masa (libra, gramo, tonelada, etc.).

$$\text{masa de } H_2O = 100 \text{ Kg de mezcla (BASE)} \left(\frac{45 \text{ kg de agua}}{100 \text{ Kg de mezcla}} \right)$$

masa de H_2O = 45 kg

masa de CO_2 = 55 kg (de igual forma)

4. Estas cantidades (masa) pueden ser convertidas a moles por la relación conocida

$$n = \frac{m}{MM} \quad n_{H_2O} = \frac{45}{18} \quad n_{CO_2} = \frac{55}{44}$$

5. Puede ahora determinarse la nueva forma de composición:

$$\% \text{mol de } H_2O = \left(\frac{45/18}{45/18 + 55/44} \right) * 100 = 66,6$$

$$\% \text{mol de } CO_2 = 100 - 66,6 = 33,34$$

Para la composición pueden establecerse otros tipos de relaciones. En sistemas de dos componentes es muy frecuente usar:

$$\frac{\text{masa de } A}{\text{masa de } B} \quad \text{o'} \quad \frac{\text{moles de } A}{\text{moles de } B}$$

Para los ejemplos anteriores:

$$\frac{n_{H_2O}}{n_{CO_2}} = \frac{45/18}{55/44} = 2,08$$

$$\frac{m_{H_2O}}{m_{CO_2}} = \frac{45}{55} = 0,815$$

ESTADOS LÍQUIDO Y GASEOSO

En un sistema molecular se presentan dos efectos contrarios: uno el producido por la Energía Cinética de las moléculas, que tiende a dispersarlas producto de la velocidad que les imprime; el otro producido por las fuerzas de atracción molecular que hasta un punto determinado, tiende a compactar el sistema. Si predomina el primer efecto las moléculas del sistema tienden a ocupar todo el volumen del recipiente que las contiene con un movimiento desordenado, conociéndose este estado como **gaseoso**. De predominar el segundo efecto tiende a formarse un agregado molecular compacto de gran densidad y que tiende a acomodarse en el fondo del recipiente quedando su superficie paralela a su superficie, este agregado se conoce como **líquido**. Un caso extremo del predominio de las fuerzas de atracción molecular sería el sólido. Para una sustancia pura el diagrama de presión contra temperatura tendría aproximadamente la forma que aparece en la figura A.1.

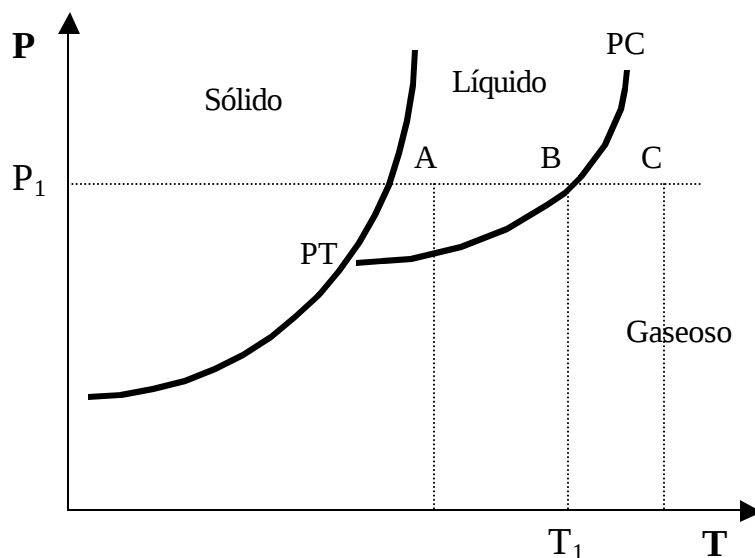


Figura A.1: Diagrama P vs T de sustancias puras

Analizando la figura A.1 puede verse la distribución de los estados de agregación molecular y deben resaltarse los detalles siguientes:

1. PC: Punto crítico: Último estado donde pueden existir en equilibrio los estados líquido y gaseoso.
2. PT: Punto triple: Estado donde coexisten en equilibrio las tres fases (sólido, líquido y gas).
3. Las líneas de interfase indican los lugares geométricos de los estados donde pueden existir en equilibrio dos fases. Ejemplo: la línea PT-PC, indica la zona donde existen en equilibrio las fases líquida y gaseosa.
4. A la presión constante P_1 se establece el análisis siguiente:
 - A. Estado líquido a temperatura menor de la de equilibrio en la interfase (líquido subenfriado o comprimido).
 - B. Estado definido por P_1 y T_1 donde existe el equilibrio entre los estados líquido y gaseoso.
 - C. Estado gaseoso a temperatura mayor que la del equilibrio en la interfase (vapor sobrecalentado).
5. - Dentro del propio estado gaseoso debe establecerse una diferenciación limitada por la temperatura del punto crítico (PC):
 - Una sustancia en estado gaseoso, a temperatura menor que la crítica, puede ser licuada por compresión a temperatura constante. Esta forma recibe el nombre de **vapor**.
 - Un sistema a temperatura mayor que la crítica no puede ser licuado por mucho que se comprima a temperatura constante. Esta fase se llama propiamente **gas**.

6. - Una sustancia en la interfase, se dice que está **saturada**.

MODELO DEL GAS IDEAL

Para facilitar el estudio del estado gaseoso se creó un modelo con características comunes a todos los gases conocidos como modelo ideal o gas perfecto, del que presupone, entre otras cosas:

1. Las moléculas del gas son de volumen despreciable.
2. Las moléculas solo interactúan en el momento del choque, el cual realizan de forma perfectamente elástico.

La ecuación de estado macroscópica para este modelo es la siguiente:

$$PV = nRT \quad (A.1)$$

Esta ecuación implica un estado determinado, o puede verse también como relación entre dos estados.

$$\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (A.2)$$

donde:

P: presión absoluta

T: temperatura absoluta

V: volumen

N: cantidad de sustancia

R: constante universal de los gases (8,31 J.mol/K)

Esta ecuación puede usarse en la forma A.1, que es la forma más común, pero también puede usarse en la forma A.2, tomando como uno de los estados como aquel en que se encuentra el gas y el otro como el estado de referencia, donde el volumen molar de todos los gases es aproximadamente el mismo. Para este estado $P = 1 \text{ atm}$ ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$), $T = 273 \text{ K}$, y el volumen molar es $22,4 \text{ m}^3 / \text{mol}$. Estas ecuaciones siempre pueden aplicarse para determinar una de las variables de estado

ALGUNAS OBSERVACIONES RESPECTO AL MODELO DEL GAS IDEAL

- Este modelo es aplicable con bastante precisión en gases que se encuentran a bajas presiones (pocas moléculas, o sea, volumen despreciable) y altas temperaturas (altas velocidades de las moléculas).
- Como una primera aproximación, tanto gases puros, como mezclas de gases o vapores pueden considerarse con comportamiento ideal, independientemente de las condiciones en que se encuentren.

Mezclas gaseosas

Para mezclas gaseosas hay que hacer algunas definiciones:

Presión parcial: presión que ejercería uno de los componentes de la mezcla si estuviera puro a la misma temperatura, ocupando el mismo volumen de la mezcla.

Volumen parcial: Volumen que ocuparía uno de los componentes si estuviera puro en las mismas condiciones de temperatura y presión de la mezcla.

Ley de Dalton: La presión total de la mezcla se puede obtener sumando las presiones parciales de los componentes de la misma ($P = \sum P_i$).

Ley de Amagat: El volumen de la mezcla puede obtenerse sumando los volúmenes parciales de cada componente ($V = \sum V_i$).

Para los gases con comportamiento ideal:

Ley de Dalton: $P = \frac{n R T}{V}$ y $P_i = \frac{n_i R T}{V}$

$$\frac{P_i}{P} = \frac{\frac{(R T) n_i}{V}}{\frac{(R T)}{V} \sum n_i} = \frac{n_i}{\sum n} = \frac{n_i}{n}$$

Ley de Amagat: $V = \frac{n R T}{P}$ y $V_i = \frac{n_i R T}{P}$

$$V = \frac{n R T}{P} = \sum \left(\frac{n_i R T}{P} \right) = \frac{R T}{P} (n_i)$$

$$\frac{V_i}{V} = \frac{\left(\frac{R T}{P} \right) n_i}{\left(\frac{R T}{P} \right) \sum n_i} = \frac{n_i}{n}$$

Como conclusión de este análisis puede observarse que para gases con comportamiento ideal coinciden los valores de las fracciones molares, fracciones de presión y fracciones de volumen. Además pueden utilizarse estas expresiones en otro sentido:

$$P_i = \frac{n_i}{n} P = y_i P \quad (A.3)$$

$$V_i = \frac{n_i}{n} V = y_i V \quad (A.4)$$

donde: y_i representa la fracción molar del gas en cuestión.

MASA MOLECULAR Y DENSIDAD DE MEZCLAS GASEOSAS

Conociendo la composición de mezclas gaseosas y dos de sus propiedades de estado, pueden determinarse los valores de su masa molecular (MM media) y su densidad (ρ), partiendo del uso de una base de cálculo y de las expresiones:

$$MM \text{ media} = \frac{\text{masa de mezcla}}{\text{moles de mezcla}} \quad (\text{A.5})$$

$$r = \frac{\text{masa de mezcla}}{\text{volumen de mezcla}} \quad (\text{A.6})$$

El principio de trabajo se basa en suponer una de las tres cantidades (masa, moles o volumen) como base, y a través de las expresiones establecidas, buscar la equivalencia con las otras dos.

Ejemplo A.10:

Determine la masa molecular promedio y la densidad de una mezcla al 40 % peso de H_2 y 60 % de O_2 a presión atmosférica y temperatura de 80 °C.

Solución:

Para determinar la ρ y la MM media hacen falta la masa, moles y volumen de la mezcla (cantidades) y solo se tienen datos de composición. Hace falta suponer una base de cálculo. La base se elige de acuerdo con los datos de composición: por ciento (%) peso.

Base: 100 g de mezcla. Para esta base: $m_{\text{H}} = 40 \text{ g}$ $m_{\text{O}} = 60 \text{ g}$

$$MM_{\text{H}_2} = 2 \frac{\text{g}}{\text{gmol}} \quad \quad MM_{\text{O}_2} = 32 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{40}{2} = 20 \text{ gmol} \quad \quad n_{\text{O}_2} = \frac{60}{32} = 1,875 \text{ gmol}$$

$$MM \text{ media} = \frac{100 \text{ g de mezcla (BASE)}}{(20 + 1,875) \text{ gmol de mezcla}} = 4,57 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$$

Volumen de mezcla según la ecuación A.2

$$V_R = V_R \frac{T}{T_R} \frac{P_R}{P}$$

$$V_R = \left(\frac{(20 + 1,875) \text{ gmol}}{1000 \frac{\text{gmol}}{\text{kgmol}}} \right) 22,4 \frac{\text{m}^3}{\text{kgmol}} \frac{80 + 273}{273} \text{ K} \frac{760 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mm Hg}} = 0,633 \text{ m}^3$$

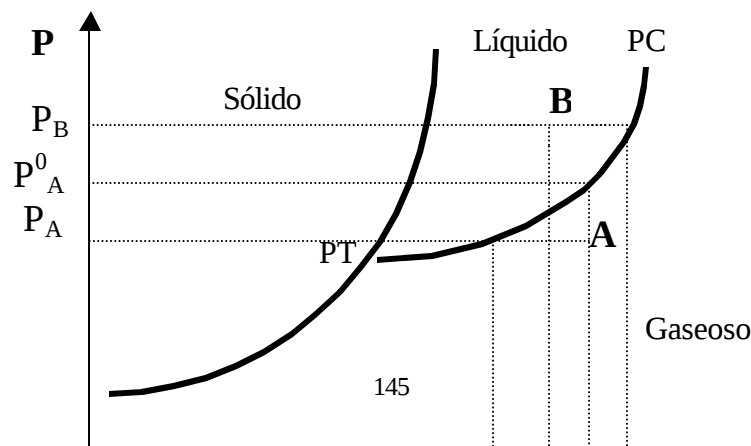
$$r = \frac{m}{V} \quad r = \frac{100 \text{ g} \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}}{0,633 \text{ m}^3} = 0,157 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Resumen:

Observe cómo se toma una base en masa (de acuerdo con los datos de composición) y se buscan las equivalencias en moles y volumen para después determinar las relaciones deseadas.

VAPORIZACIÓN, PUNTO DE EBULLICIÓN Y PUNTO DE ROCÍO

Regresando al diagrama P-T para una sustancia pura, analizado ahora a través de la figura A.2.



Vaporización: paso del estado líquido al estado vapor por un predominio del efecto de la Energía Cinética de las moléculas.

Condensación: paso del estado gaseoso al estado líquido por predominar las fuerzas de atracción molecular.

En un recipiente conteniendo un líquido en contacto con su vapor, estos dos procesos ocurren simultáneamente a una temperatura y presión determinada, llega un momento en que las velocidades de los procesos de vaporización y condensación pueden igualarse. En este momento, la presión parcial de los vapores, recibe el nombre especial de **presión de vapor (P°)** o **presión de saturación (P_s)**.

Un vapor como el señalado en el caso “A” de la figura A.2 tiene una temperatura T_A y una presión P_A . Al comprimirlo a T_A constante puede lograrse la saturación, obteniéndose el valor de la **presión de vapor** de A, P°_A ó P_{SA} (presión de saturación). Si el sistema representado por A se enfría a P_A constante, puede también lograrse la saturación, esto sucede a la temperatura T_{RA} , que recibe el nombre de temperatura de rocío o **punto de rocío** (compare con el proceso de obtención de rocío por condensación del vapor de agua, existente en la atmósfera al ocurrir un enfriamiento del medio a presión constante de la noche a la mañana).

Al analizar el proceso que sufre un líquido subenfriado tal como el estado B, al ser calentado a presión P_B constante. El valor de la presión P_B , se acerca cada vez más al valor de saturación hasta igualarse en un valor de T_{EB} . La temperatura a la que se alcanza la saturación, calentando un líquido a presión constante, se llama temperatura de ebullición o **punto de ebullición (T_{EB})**. Compare este proceso, con el que ocurre en una olla de agua al ser calentada desde la temperatura ambiente hasta que comienza a hervir.

Como puede observarse la presión de vapor depende de la temperatura a que se encuentra el sistema, la temperatura de ebullición depende de la presión total del sistema y la temperatura de rocío depende de la presión parcial. Todos estos elementos dependen del líquido en cuestión y por ser valores de equilibrio en la interfase, pueden determinarse de las mismas fuentes de datos (tablas, gráficos o ecuaciones) donde aparecen las dependencias P-T para una sustancia pura.

MEZCLA DE VAPORES Y MEZCLA DE GASES Y VAPORES

Mezclas de vapores: A escala industrial, aparecen con frecuencia mezclas de vapores, como por ejemplo, en los procesos de separación de dos líquidos solubles, disolviendo un tercero inmisible en uno de ellos. Es por esto importante estudiar las relaciones que se establecen entre mezclas de vapores en contacto con mezclas de sus líquidos.

Ley de Raoult: la presión parcial de los vapores en una mezcla en contacto con una mezcla de sus líquidos puede determinarse según la expresión:

$$P_i = x_i P_i^O \quad (A.7)$$

donde:

P_i : presión parcial del vapor i

x_i : composición en fracción molar del componente i en la fase líquida

P_i^O : presión parcial de i puro a la temperatura del sistema

Esta ley es válida para mezclas líquidas con comportamiento ideal, es decir que sus moléculas no se polaricen, sean aproximadamente del mismo tamaño y las fuerzas de atracción molecular sean iguales. Como primera aproximación se considerará, que todas las mezclas líquidas tienen comportamiento ideal.

Para mezclas totalmente inmiscibles, no tiene sentido hablar de fracción molar en el líquido y además cada líquido ejerce una presión parcial coincidente con la presión de vapor a la temperatura del sistema:

$$P_i = P_i^O \quad (A.8)$$

A partir del conocimiento de la presión parcial de los vapores componentes de una mezcla en estado gaseoso, puede determinarse la composición de la misma a partir de la ecuación (A.3).

Ejemplo A.11:

Determine la presión total y la composición de una mezcla de vapores que se encuentran en contacto con una mezcla líquida de 40 % de alcohol etílico y 60 % de agua en peso, supuesta ideal a 40 °C.

Solución:

Observe que el dato de composición se encuentra en el líquido y que está en por ciento (%) peso, siendo necesario expresarla en fracción mol para determinar:

$$P_i = x_i P_i^0$$

Base: 100 kg de mezcla

Para esta base

$$m_{AE} = 40 \text{ kg} \qquad MM_{AE} = 46 \frac{\text{kg}}{\text{kgmol}}$$
$$m_{agua} = 60 \text{ kg} \qquad MM_{agua} = 18 \frac{\text{kg}}{\text{kgmol}}$$

$$n_{AE} = \frac{40}{46} = 0,869 \qquad n_{agua} = \frac{60}{18} = 3,33$$

$$x_{AE} = \frac{0,869}{0,869 + 3,33} = 0,207 \qquad x_{agua} = 1 - 0,207 = 0,793$$

Según datos de la literatura: $P_{AE}^0 = 125 \text{ mm Hg}$ $P_{agua}^0 = 60 \text{ mm Hg}$

$$P_{AE} = 0,207 \cdot 125 = 25,875 \qquad P_{agua} = 0,793 \cdot 60 = 47,58$$

$$P = 25,875 + 47,58 = 73,455 \text{ mm Hg}$$

$$y_{AE} = \frac{25,875}{25,875 + 47,58} = 0,352 \qquad y_{agua} = 1 - 0,352 = 0,648$$

Resumen: Se ha expuesto el método paso a paso. Este tipo de problema puede resolverse de una forma organizada, preparando una tabla donde se expongan los resultados más importantes.

Compuesto	$x_i(\% \text{ peso})$	MM	$\frac{m}{MM}$	$x_i(\text{mol})$	$x_i P_i^0$	y_i
A.E	40	46	0,869	0,207	25,875	0,352
agua	60	18	3,33	0,973	47,58	0,648
	100		4,02	1,00	73.455	1,00

Mezcla de un gas y un vapor: Se dice que una mezcla de un gas y un vapor está saturada si la presión parcial del vapor coincide con la presión de vapor del líquido en cuestión, a la temperatura del sistema. Si la mezcla está saturada, también la temperatura del sistema debe coincidir con la temperatura de rocío de la mezcla. El grado de saturación de una mezcla se puede expresar de varias formas:

a. **Por ciento (%) de saturación relativa (Y_r):**

$$Y_r = \frac{P_v}{P^0} (100) \quad (A.9)$$

donde:

P_v : presión parcial del vapor

P^0 : presión de vapor o saturación del compuesto en cuestión

b. **Por ciento (%) de saturación (Y_p):**

$$Y_p = \frac{n_v}{n_s} (100) \quad (A.10)$$

donde: $n_v = \frac{\text{moles de vapor}}{\text{moles de gas}}$, en las condiciones del sistema.

$$n_s = \frac{\text{moles de vapor}}{\text{moles de gas}}, \text{ en las condiciones de saturación}$$

De acuerdo con los aspectos ya estudiados, puede plantearse:

$$\frac{\text{moles de vapor}}{\text{moles de gas}} = \frac{P_v}{P_g} = \frac{P_v}{P - P_v}$$

$$\left(\frac{\text{moles de vapor}}{\text{moles de gas}} \right) = \left(\frac{P_v}{P_g} \right)_{sat} = \frac{P^0}{P - P^0}$$

y entonces hallar la ecuación siguiente:

$$Y_p = Y_r \left(\frac{P - P^0}{P - P_v} \right) \quad (A.11)$$

- c. **Punto de rocío.** Es un criterio de saturación que se utiliza a manera de información, para determinar la presión parcial del vapor y de ahí Y_p ó Y_r , a través de una relación de equilibrio P-T.

DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DE UN GAS Y UN VAPOR

Para determinar la composición de una mezcla de un gas y un vapor, es necesario tener información acerca de:

1. - El estado de sistema (P, V, T, etc.)
2. - El grado de saturación (Y_r , Y_p , T_r , etc.).

Una vez analizados estos datos, se plantea la forma en que quieren expresarse la composición y se traza el camino para llegar de los datos a los resultados que deben obtenerse. Entre las formas comunes de expresar la composición de las mezclas gas-vapor están algunas ya conocidas como por cientos y fracciones en diferentes magnitudes, y otras tales como:

$$\begin{aligned} \frac{\text{moles de vapor}}{\text{moles de gas}} &= \frac{n_v}{n_g} \\ \frac{\text{masa de vapor}}{\text{masa de gas}} &= \frac{m_v}{m_g} \\ \frac{\text{masa de vapor}}{\text{Volumen de mezcla}} &= \frac{m_v}{V} \end{aligned}$$

Una vez que se halla determinado la composición en una de las formas establecidas, puede convertirse a cualquier otra forma de composición por los métodos explicados.

Ejemplo A.12:

Una mezcla de nitrógeno (gas) y vapores de benceno (C_6H_6) a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ tiene una saturación relativa de 20 %. Determine la composición de la mezcla expresada en moles de benceno/moles de nitrógeno, si la presión a la que se encuentra, coincide con la atmosférica. Una vez obtenida la composición, exprésela en moles de benceno/volumen de mezcla.

Solución:

Observe los datos con que se cuenta:

1. - El estado del sistema: $P = 1\text{ atm}$, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$
2. - Grado de saturación: $Y_r = 20\text{ } \%$

Observe que quieren obtenerse dos respuestas:

$$\frac{n_{C_6H_6}}{n_{N_2}} \quad y \quad \frac{n_{C_6H_6}}{V}$$

Hay que trazar el camino para obtener cada una de estas respuestas:

a. Determinación de $\frac{n_{C_6H_6}}{n_{N_2}}$

Concepto de $Y_r = \frac{P_{C_6H_6}}{P_{C_6H_6}^0} (100) = 20$

$$\frac{n_{C_6H_6}}{n_{N_2}} = \frac{P_{C_6H_6}}{P_{N_2}} = \frac{P_{C_6H_6}}{P - P_{C_6H_6}}$$

Para llegar a la respuesta hace falta la presión vapor de vapor del benceno, a partir de una fuente de datos P vs. T , a la temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, se obtiene que $P_{C_6H_6}^0 = 260\text{ mm Hg}$

Sustituyendo en la primera expresión

$$P_{C_6H_6} = P_{C_6H_6}^0 \left(\frac{Y_r}{100} \right) = 260 \left(\frac{20}{100} \right) = 52\text{ mm Hg}$$

de la segunda expresión (1 atm de presión)

$$\frac{n_{C_6H_6}}{n_{N_2}} = \frac{52}{760 - 52} = 0,073$$

b. Cambio de una forma de composición a otra.

Para obtener $\frac{m_{C_6H_6}}{V}$, hace falta obtener la masa de vapor y el volumen de la mezcla equivalente.

Como no se tienen los datos de cantidad de sustancia, hay que suponer una base. De acuerdo con el denominador del dato de composición:

Base: 1 mol de N_2

$$\text{Esto implica: } n_{C_6H_6} = 0,073 \text{ mol} \qquad MM_{C_6H_6} = 78 \frac{g}{gmol}$$

$$m_{C_6H_6} = 0,073 \cdot 78 = 5,694 \text{ g}$$

De acuerdo con la ecuación A.2

$$V = \left(\frac{1,073 \frac{gmol}{1000}}{\frac{gmol}{kgmol}} \right) \cdot 22,4 \frac{m^3}{kgmol} \cdot \frac{50 + 273}{273} \cdot \frac{760}{760}$$

$$V = 1,269 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$r = \frac{m_{C_6H_6}}{V} = \frac{5,694 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}}{1,269 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 4,485 \frac{kg}{m^3}$$

Resumen: Observe detenidamente el segundo método en el inciso “a” para obtener la composición a partir de los datos de problema:

1. Observe los datos que se ofrecen: Estado del sistema y Grado de saturación.
2. Observe lo que se pide como resultado.
3. Establezca una vía para llegar de los datos al resultado deseado.

Recuerde el método para convertir una forma de composición a otra:

- Observar la forma que tiene el dato de composición. Elegir la base acorde con el denominador de la fracción.
- Analizar el dato de composición deseado y ver qué magnitudes hacen falta para formar la nueva fracción.
- Establecer las relaciones necesarias para llegar de la base de cálculo a las magnitudes deseadas para establecer la nueva forma de composición.

MEZCLAS DE AIRE Y VAPOR DE AGUA

Es conocida la frecuencia con que aparece en la industria la mezcla de aire (gas) y vapor de agua, por eso se han dedicado a la misma estudios especiales que facilitan el análisis de dichas mezclas. Para conocer estos métodos es necesario definir un nuevo término:

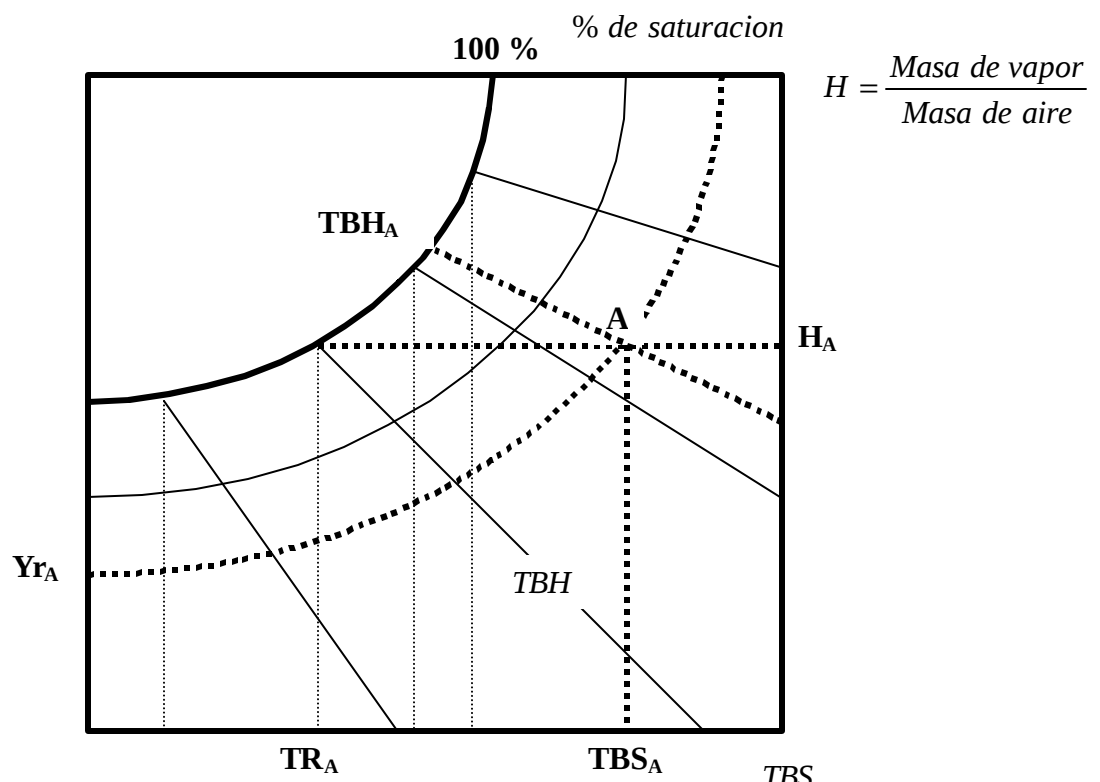
Temperatura de Bulbo Húmedo (TBH). Cuando una mezcla no saturada de gas y vapor a una temperatura y presión determinada en contacto con su líquido, se satura en condiciones adiabáticas, el calor necesario para que se vaporice el líquido sale de su propio seno, enfriándose el mismo. La temperatura final hasta la que se enfría el líquido se denomina temperatura de bulbo húmedo. La temperatura del sistema se llama **temperatura de bulbo seco (TBS)**. La relación entre las temperaturas de bulbo seco y

húmedo se puede utilizar como criterio de saturación, observándose, que si la mezcla está inicialmente saturada ambas coinciden.

Conociendo valores de presión total, TBS, TBH y por ciento (%) de saturación relativa se ha construido un diagrama conocido como **Carta de Humedad**, el cual se esquematiza en la figura A.3. En este diagrama se correlacionan variables tales como composición de la mezcla, punto de rocío, datos energéticos, etc. El diagrama se construye a presión constante, generalmente la atmosférica.

ANÁLISIS DE LA CARTA DE HUMEDAD:

1. En el 100 % de saturación TBS = TBH.
2. El punto de rocío de una mezcla se determina como la temperatura que se alcanza enfriando a composición constante, al llegar a la saturación. Para la mezcla **A**, toma el valor de Tr_A .
3. Para determinar la composición de la mezcla aire-vapor de agua se sigue el principio conocido a partir de datos del estado del sistema (P y TBS), el grado de saturación (TBH, % de saturación relativa o temperatura de rocío). El resto de los parámetros se correlacionan de forma gráfica. La composición de **A** será H_A , la cual se determina conociendo un par de valores, que pudieran ser: TBS_A - TBH_A ; Yr_A - TBS_A o TBH_A ; o conociendo Tr_A .
4. Es costumbre en mezclas de aire y vapor de agua cambiar el término **saturación** por **humedad**.
5. Un proceso adiabático ocurre a TBH constante.



ANEXO 2: PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ALIMENTOS

Para evaluar Balances de Masa y Energía, se necesita un grupo de propiedades físicas que aparecen con frecuencia en textos clásicos o en manuales como el de Perry. En la esfera de la Industria Alimentaria estas propiedades no son tan conocidas y se dificulta su determinación. Este Anexo pretende satisfacer la necesidad de estimación de algunas de estas propiedades.

1. TEMPERATURA

Es la propiedad que determina el contenido energético de un sistema.

Tabla 1. Relación entre unidades más comunes, referidas a punto de fusión del hielo, ebullición del agua y cero absoluto

Escala	Cero absoluto	Punto de fusión	Punto de ebullición
Celcius	-273,15	0	100
Fahrenheit	-459,67	32	212
Kelvin	0	273,15	373,15

Rankine	0	459,67	639,67
---------	---	--------	--------

Tabla 2. Tipos de termómetros más comunes

Tipo de termómetro	Propiedad termométrica
Alcohol o mercurio	Dilatación de un líquido
Gaseoso o de volumen constante	Diferencia de Presión de un gas
Resistencia	Diferencia de Resistencia Eléctrica
Termopar	Diferencia de FEM en un par metálico

Tabla 3. Temperaturas típicas usadas en el procesamiento de alimentos

Rango de T (°C)	Uso
-40 A -20	Refrigeración directa, almacenamiento primario
-20 a -15	Aparatos domésticos de alta congelación (el agua en los alimentos está congelada)
-5 a -1	Punto de congelación de la mayoría de los alimentos
-1 a 10	Almacenamiento y Transporte Frigoríficos
Ambiental a 50	Operaciones de Triturado, Liofilización, Ósmosis Inversa, Irradiación, Filtración
50 a 100	Evaporación al vacío, Ultrafiltración, Pasteurización, Homogeneización, Secado por aire Caliente, Esterilización de Productos Ácidos
110 a 125	Esterilización de productos de acidez débil, Temperatura de Referencia para el Procesamiento Térmico
140 a 150	Secado por Rodillos
150 a 250	Secado por Dispersión, Cocinado, Panadería

El rango puede ser extendido entre extremos mayores:

- ◆ -196: Empleo de nitrógeno líquido para la congelación.
- ◆ 1 300: Uso de llama directa para esterilizar productos enlatados

2. PRESIÓN

Es el efecto de la fuerza que se aplica en un área determinada.

$$1 \text{ atm} = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,1 \text{ MPa} = 14,7 \text{ lbf/plg}^2 = 1 \text{ kgf/cm}^2$$

MEDICIÓN DE PRESIÓN

$$P_{\text{absoluta}} = (P_{\text{manom}} \text{ ó vacío}) + P_{\text{atmosférica}}$$

Tabla 4. Presiones empleadas en procesamiento de alimentos

Operación	Presión (atm)
Homogeneización	30 a 300
Ósmosis Inversa, formación de vapor, aire comprimido	40 a 80
Ultrafiltración	6 a 10
Enlatado y embotellado	1
Secado por aire caliente, Secado por Spray, Evaporación,	1 ó ligeramente superior
Envasado de ácidos, Congelación	
Secado al vacío, Evaporación al vacío, Filtración al vacío,	0,01 a 1
Liofilización	

3. DENSIDAD Y DENSIDAD APARENTE

La densidad ρ de una sustancia es la relación entre su masa y el volumen que ocupa; en esta definición no se tienen en cuenta los poros internos producto de la distribución del material. La densidad aparente ρ_a es la relación entre la masa de la sustancia y el volumen que ocupa, incluyendo los poros internos. La densidad aparente puede determinarse de la siguiente forma:

$$\rho_a = \frac{m}{V_a} \quad \text{Donde "V}_a\text{" es el volumen aparente y "m" es la masa de la sustancia.}$$

La mayoría de las frutas y verduras frescas tienen densidades próximas a la del agua (1000 kg/m^3). El contenido de aire disminuye proporcionalmente al valor de la densidad. La temperatura del sistema afecta su densidad de la siguiente manera:

manera que esta propiedad disminuye con el aumento de la temperatura. Cuando se tienen en cuenta los efectos provocados por la porosidad, contenido de aire, geometría, tamaño y propiedades superficiales de los materiales, la densidad se conoce como *aparente*. En este caso, el denominador está conformado por el volumen global del material, afectado por todos los factores mencionados.

Tabla 5. Densidades de algunos fluidos

Fluido	Densidad (kg/m ³)	Temp. (°C)
Leche	1 028-1 035	-
Acido acético	1 050	20
Aceite de oliva	910	20
Aceite de colza	900	20
Sebo	900	65
Nata (20 % grasa)	1 010	3

Tabla 6. Efecto de la temperatura sobre la densidad: Densidad (kg/m³) de los fluidos siguientes

T (°C)	Agua	Alcohol etílico	Aceite de maíz	Aceite de girasol	Aceite de sésamo	Aceite de soja	Aceite de algod.
-20	993,5	-	947	944	946	947	949
-10	998,1	-	940	937	939	941	942
0	999,9	806,3	933	930	932	934	935
4	1 000,0	802,9	-	-	-	-	-
10	999,7	792,9	927	923	925	927	928
20	998,2	789,5	920	916	918	920	921
40	992,2	-	906	903	905	907	908
60	983,2	-	893	899	891	893	894
80	971,8	-	879	876	878	879	881

Tabla 7. Densidad de algunos componentes sólidos

Componente	Densidad (kg/m ³)
Glucosa	1 560
Sacarosa	1 590

Almidón	1 500
Celulosa	1 270-1 610
Proteína	1 400
Grasa	900-950
Sal	2 160
Acido cítrico	1 450
Agua	1 000

Tabla 8. Densidad de algunos alimentos

Alimento	Densidad (kg/m³)
Frutas frescas	865-1 067
Hortalizas frescas	801-1 095
Frutas congeladas	625-801
Hortalizas congeladas	561-977
Pescado fresco	967
Pescado congelado	1 056
Carne	1 070
Hielo (0 °C)	916

Tabla 9. Densidad aparente de polvos

Polvos	Densidad aparente (kg/m³)
Avena	513
Trigo	785
Harina	449
Cacao	480
Café (instantáneo)	330
Café (molido y tostado)	330
Almidón de maíz	560
Leche	610
Sal (granulada)	960
Azúcar (granulado)	800
Azúcar (polvo)	480
Harina de trigo	480
Levadura de panadería	520
Huevo (entero)	340

Tabla 10. Densidades aparentes de frutas y hortalizas

Fruta/ hortaliza	Densidad aparente (kg/m³)
Manzanas	544-608
Zanahoria	640
Uvas	368
Limones	768
Naranjas	768
Melocotones	608
Cebollas	640-736
Tomates	672

Tabla 11. Humedad, densidad y densidad aparente de algunos cereales

Cereales	Humedad	Densidad (kg/m³)	Densidad (kg/m³)	Aparen.
Cebada	7,5-8,2	1 374-1 415	565-650	
Avena	8,5-8,8	1 350-1 378	358-511	
Arroz	8,6-9,2	1 358-1 386	561-591	
Trigo	6,2-8,5	1 409-1 430	790-819	

Es muy común expresar la densidad comparándola con la de un compuesto de referencia (generalmente agua), entonces se denomina **Densidad Relativa o Peso Específico**. Este factor es adimensional, y es menos sensible a los cambios de temperatura.

Una forma práctica de medir la densidad de líquidos es basada en el desplazamiento que provoca la introducción de un cuerpo en él (hidrómetro). Estas técnicas se usan también para medir la composición de una mezcla, como es el caso del sacarómetro Brix, en soluciones acuosas de sacarosa.

Tabla 12. Relación entre Brix, peso específico y escala Baumé, para sacarosa

°Brix	Concent. (g/L)	PE a 20 °C	°Baumé
0	0	1,0000	0,00
5	50,9	1,0120	2,79
10	103,8	1,0400	5,5715
15	158,9	1,0610	8,34
20	216,2	1,0829	11,10
25	-	1,1055	13,84
30	338,1	1,1290	16,57
35	-	1,1533	19,28
40	470,6	1,1785	21,97
45	-	1,2046	24,63
50	614,8	1,2317	27,28
55	-	1,2598	29,90
60	771,9	1,2887	32,49
65	-	1,3187	35,04
70	943,1	1,3496	37,56
75	-	1,3814	40,03
80	1129,4	1,4142	42,47

Tabla 13. Peso Específico de soluciones acuosas a 20 °C

% peso	Fructosa	Lactosa	Maltosa	Etanol	Eglicol	Glicerol
5	1,012	1,020	1,020	0,991	1,006	1,012
10	1,040	1,039	1,040	0,984	1,013	1,023
15	1,062	1,062	1,060	0,977	-	-
20	1,084	1,077	1,082	0,970	1,023	1,048
30	1,130	-	1,129	0,956	-	-
40	1,177	-	1,179	0,937	1,053	1,100
50	1,232	-	1,233	0,916	-	-
60	1,288	-	1,288	0,893	1,078	1,155
70	1,347	-	-	0,869	-	-
80	-	-	-	0,845	-	1,211
90	-	-	-	0,819	-	-
100	-	-	-	0,791	-	1,263

Tabla 14. Densidades y sólidos totales de zumos de frutas

Fruta	Densidad (g/mL)	Sólidos totales
Naranja	1,042	10,8
Toronja	1,040	10,4
Limón	1,035	10,0
Lima	1,035	9,3
Manzana	1,060	13,0

Los sólidos totales en la leche (C_T en % peso) pueden determinarse conociendo su Densidad ($D = 1\,000$ (Peso Específico - 1)) y el contenido de grasa en % peso (G), de acuerdo con la expresión:

$$C_T = 0,25D + 1,22G + 0,72$$

S. Peacock propone medir la densidad de soluciones azucaradas a partir de la expresión:

$$r = 1000(1 + B(B + 200)/54000)(1 - 0,36(T - 20)/(160 - T))$$

Donde B es el Brix de la solución y T la Temperatura en $^{\circ}\text{C}$, la ρ queda expresada en kg/m^3 .

4. PROPIEDADES PARA EL INTERCAMBIO ENERGÉTICO

Existe un grupo considerables de operaciones que presentan procesos de intercambio energético, principalmente en forma de calor, para las cuales:

$$Q_G + h Q_C = 0$$

Cada forma de calor puede determinarse a partir de la Primera Ley de la Termodinámica, por lo general:

$$Q = DH = mDh$$

Como casi todos estos procesos, donde se involucran alimentos, son sin reacción química, Δh se evalúa a partir del conocimiento de las capacidades caloríficas y los calores latentes.

Tabla 15. Operaciones que presentan transferencia de energía

Operación	Descripción	Ejemplos	Medio de transf. de calor	Condiciones de procesado
Pasteurización	Eliminación de microorganismos patógenos	Leche, zumo de frutas, cerveza, huevo	Agua caliente, vapor, Electricidad	63-85 $^{\circ}\text{C}$ 15 s a 30 min

Esterilización en el recipiente	Para sólidos y líquidos	Carne, pescado, sopas, verduras	Agua caliente, vapor	100-125 °C 15 min a 2 h
Esterilización continua	Para fluidos seguida de empaquetamiento	Leche, nata, natilla, sopas, postres	Agua caliente, vapor	135-150 °C 1 a 10 s
Evaporación	Eliminación de agua (concentrado líquido)	Leche, fruta, café, suero de queso	Vapor	40-100 °C 2 s a 2 h
Deshidratación	Eliminación de agua (concentrado sólido)	Leche, verduras, frutas, carne, pescado	Aire caliente, vapor, electricidad	150-120 °C 1 min a varias horas
Cocido y horneado	Cocido de alimentos horneado de alimentos basados en cereales	Pan, empanadas, pasteles	Vapor, aire caliente	150-120 °C 1 min a varias horas
Freir	Inmersión en aceite hirviendo	Frituras, rosquillas	Aceite caliente	100-150 °C
Refrigeración y congelado	Reducir temperatura punto congelación o menor	Productos lácteos, carnes, pescado, fruta o	Refrigeración indirecta o fluido criogénico	10 a 0 °C -18 a -30 °C 2 min a 4 días

El agua líquida tiene un $C_p = 1 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$. Al congelarse el agua, el valor del C_p disminuye hasta aproximadamente a la mitad (0,487). El C_p de muchos alimentos está condicionado por su contenido de agua y el estado de agregación en que esta se encuentra (líquido o sólido). Los alimentos con altos contenidos de agua, pueden tener C_p de aproximadamente la mitad cuando están congelados, respecto a cuando están frescos. Los alimentos se congelan a temperaturas de aproximadamente -1°C y como conclusión se consume menor cantidad de energía para enfriar un alimento congelado que uno fresco.

Tabla 16. Capacidad Calorífica de algunos alimentos

Alimento	T (°C)	Cp (kJ/kg.K)	Cp (cal/g.K)
Hielo	0	2,04	0,487
Alcohol etílico	0	2,24	0,535
Aceite de maíz	20	1,73	0,414

Aceite de girasol	0	1,86	0,446
Aceite de girasol	20	1,93	0,46
Manzanas (84 % humedad)	> punto congelac	3,59	0,860
Manzanas (84 % humedad)	< punto congelac	1,88	0,45
Patata (78 % humedad)	> punto congelac	3,43	0,82
Patata (78 % humedad)	< punto congelac	1,80	0,43
Patata (10,9 % humedad)		1,85	0,443
Cordero (58 % humedad)	> punto congelac	2,80	0,67
Cordero (58 % humedad)	< punto congelac	1,25	0,30
Bacalao	> punto congelac	3,76	0,9
Bacalao	< punto congelac	2,05	0,490
Leche	> punto congelac	3,89	0,930
Leche	< punto congelac	2,05	0,490
Habas de soja		1,85	0,442

La Capacidad Calorífica de una mezcla se puede determinar según la expresión:

$$C_m = \sum y_i C_i$$

Tabla 17. Capacidad Calorífica de componentes alimentarios

Componente	C _p (kJ/kg.K)
Agua	4,18
Carbohidratos	1,22
Proteína	1,9
Grasa	1,9
Cenizas	0,8

Earle propone evaluar la Capacidad Calorífica a partir de la expresión:

$$C_p = (P/100) + 0,2(100 - P)/100, \text{ donde } P \text{ es el por ciento (\%)} \text{ de agua del alimento.}$$

Para soluciones azucaradas, S. Peacock propone la expresión siguiente, en función del Brix y la Temperatura (°C):

$$C_p = 4,1253 - 0,024804B + 6,7 \cdot 10^{-5}BT + 1,8691 \cdot 10^{-3}T - 9,271 \cdot 10^{-6}T^2$$

Calor Latente: Durante los cambios de fase, muy comunes en la Industria Alimentaria, el cambio energético se supedita al cálculo del Calor Latente. Los cambios de fase más comunes son entre

los estados sólido y líquido y líquido y vapor, y por lo general están condicionados por los contenidos de agua del sistema en cuestión. En estos casos la variación energética (Entalpía), se determina en función del Calor Latente (l), o sea, el necesario para que la unidad de masa cambie de fase ($Dh = l$).

Para el caso del agua se tienen los datos siguientes:

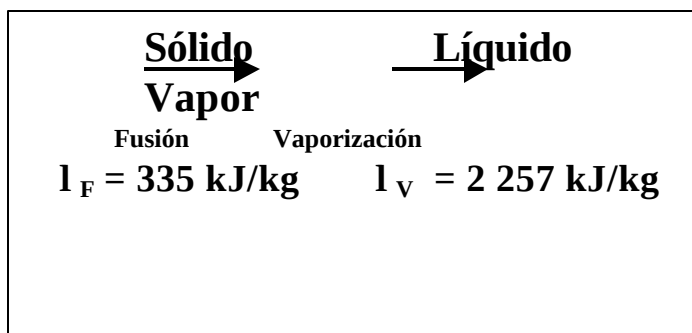


Tabla 18. Contenido de humedad y Calor Latente de Fusión de algunos alimentos

Alimento	% humedad	l (kJ/kg)
Lechuga	94,8	316,3
Aguacate	94,0	316,5
Fresa	90,9	289,6
Judías	88,9	297,0
Patata	77,8	258,0
Cordero	58,0	194,0

Tabla 19. Calor de Fusión de algunas grasas

T (°C)	Mantequilla		Ac. girasol		Ac. de coco		Tocino	
	l	% sol	l	% sol	l	% sol	l	% sol
-40	3	100	4	100	4	100	3	100
-20	11	98	11	94	10	100	10	100
-10	17	90	25	18	15	98	15	94
0	24	75	37	0	20	87	22	82
10	32	56	42	0	25	69	33	59
20	45	20	47	0	45	35	39	50
30	54	10	52	0	59	0	50	33
40	60	0	57	0	65	0	60	10
50	65	0			70	0	67	2

Para la determinación del Calor de Fusión de alimentos, Earle propone una expresión general, en función del contenido en por ciento (%) de agua (P):

$$I_F = 80P/100 \quad (\text{kcal/kg})$$

BIBLIOGRAFÍA

1. Aiba, Sh.; A. Humphrey; N. Mills: **Biochemical Engineering**, Ed. Ciencia y Técnica, Cuba, 1970.
2. Atkinson, B.; F. Mavituna: **Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook**, Stockton Press, 1991.
3. Babier, E.: "Nature and technology of geothermal energy" **A review Renewable and sustainable Energy Reviews**, 1 (1-2) Mar-Jun, 1997.
4. Bailey, J. E. y D. F. Ollis: **Biochemical Engineering Fundamentals**, Mc Graw Hill Book Co., 1986.
5. Baloh, T. y otros: **Manual de energía para fábricas de azúcar**, Druckhaus am Trepton er Park., 1995.
6. Berriz, L. y E. Madruga: **Cuba y las fuentes renovables de energía**, 22 pp., Ed. CUBASOLAR, Cuba, 1998.
7. Berryman, J.E y D.M Himmelblau: **Ind. Eng. Chem. Rev.** 12,(2), 1973.
8. Boizán, M.: **Optimización**, Ed. Pueblo y Educación, Cuba, 1988.
9. Boizán, M.: **Topología de un Central Azucarero**, Ed Oriente, Cuba, 1986.
10. Cargnelutti, M.; S. L. Cornejo y T. A. Merino: "Temperatura, composición y propiedades de los gases producto de la combustión de la biomasa", **Int. Sugar JNL.** 98(1168 S):145-148, 194-195, 1998.
11. Castillo, B. A. y otros: "Diagnóstico de primer nivel en casas de fuerza de refinerías, durante el período 1994-1996", **Revista del IMIQ** Año XL, v. 1-4, México, 1999.
12. Douglas, L.P.: "Design and scale up under uncertainty", III International workshop on scale up of technologies of production of medicaments, Havana, Cuba, April, 1995.

13. Earle, R. L.: **Ingeniería de los alimentos**, Ed. Rev, Cuba,. 1971.
14. Eroshin, V. K. y I. G. Minkevich: **Biotechnmology and Bioengineering**, pp. 2263-2265, v. XXIV, 1982.
15. Felder, R y R. Rousseau: **Elementary Principles of Chemical Processes**, Jonh Wiley and Sons, 1986.
16. Himmelblau, D. M.: **Basic Principles and Calculations**, Ed. Rev., Cuba, 1975.
17. Hougen, O. A.; K. M. Watson y R. A. Ragatz: **Principios de los Procesos Químicos**, tomo I, Ed. Reverté S. A., España, 1975.
18. Howell, J. y R. Buckius: **Principios de Termodinámica para Ingenieros**, McGraw Hill, 1990.
19. Jarabo Fiedrich, F. y otros. **El libro de las energías renovables**, Colección Era Solar, Madrid. 1998.
20. Kafarov, V.: **Cybernetic Methods in Chemestry and Chemical Engineering**, Ed. MIR , Moscú, 1976.
21. Kasmerski, L.; L. Photovoltaics: "A review of cell and modules technologies", **Renewable and sustainable Energy Reviews** 1(1-2) Mar-Jun., 1997.
22. Kirillin, V. A.: **Termodinámica Técnica**, Ed Mir, Moscú, 1976.
23. Kotas, T. S.: **The Exergy Method of Thermal Plant Analysis**, Krieger Pub. Co. Malabar, Florida, 1995.
24. Lewis, M. J.: **Propiedades Físicas de los Alimentos y de los Sistemas de Procesado**, Ed. Acribia S.A., España, 1993.
25. Montero, A. G. y otros: "Modos para la estimación de la exergía química estándar de compuestos orgánicos", **Revista del IMIQ** Año XXXIX v. 9-10, México, 1998.
26. Peacok. S.: "Predicting physical propierties of factory juices and syrups", **Int. Sug. JNL.** 97(1102): 571-577, 1995.
27. Reklaitis, V.: **Balances de Materia y Energía**, McGraw Hill, 1989.
28. Rudd, D. F. y C. H. Watson: "On correctives factors for project uncertainty", **The Canadian Journal of Chemical Engineering.** 43(6), Dec., 1965.
29. Turini, E.: **Energía y Democracia**, CUBASOLAR, 1997.
30. Webb, T. C.: **Ingeniería Bioquímica**, Ed. Acribia, España, 1974.
31. Williams, K.A y J.M Holmes: "Simulation of process economics for Pioneer Process Plants", **Chem. Engineering Progress Rev.** January 1987.