

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**Departamento de Física de Materiales**



**DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS Y  
ACÚSTICAS A ALTA PRESIÓN (desde 0.1 hasta 350 MPa) EN  
LÍQUIDOS. APLICACIÓN A LA INDUSTRIA ALIMENTARIA**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR**

**Cristina Aparicio Peña**

Bajo la dirección de los doctores

D. Pedro D. Sanz Martínez

Dña. Laura M<sup>a</sup> Otero García

Madrid, 2009

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES**



**DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS Y  
ACÚSTICAS A ALTA PRESIÓN (desde 0.1 hasta 350 MPa) EN  
LÍQUIDOS. APLICACIÓN A LA INDUSTRIA ALIMENTARIA**

**TESIS DOCTORAL**  
**CRISTINA APARICIO PEÑA**

Directores:

**PEDRO D. SANZ MARTINEZ**  
**LAURA M<sup>a</sup> OTERO GARCÍA**



**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA**  
**INSTITUTO DEL FRÍO**  
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

Madrid, 2009

La presente Memoria constituye la Tesis doctoral de Dña. Cristina Aparicio Peña, presentada en el Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, para optar al grado de Doctor en ciencias Físicas.

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Ingeniería del Instituto del Frío (CSIC), bajo la dirección del Dr. Pedro D. Sanz Martínez, Investigador Científico del CSIC, y de la Dra. Laura M<sup>a</sup> Otero García, Contratada Ramón y Cajal del CSIC.

*A mis padres,  
por todo lo que me han dado,  
y a Javi.*

## AGRADECIMIENTOS

*Quiero expresar mi agradecimiento a mis dos directores de Tesis. En primer lugar al Dr. Pedro D. Sanz Martínez, Investigador Científico del Instituto del Frío (CSIC), quien me dio hace cinco años la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación, y me ha dado su apoyo y dedicación en todo este tiempo para que esta tesis saliera adelante. En segundo lugar a la Dra. Laura M<sup>a</sup> Otero García, contratada Ramón y Cajal del Instituto del Frío (CSIC), quien me ha ayudado de una manera minuciosa en la realización de esta Tesis, por su paciencia, por las horas de trabajo, por su optimismo y su apoyo en todos los sentidos.*

*Quiero agradecer especialmente a la Dra. Bérengère Guignon, compañera y amiga en los buenos y malos momentos. Porque hemos compartido todo el desarrollo experimental de esta Tesis. Gracias por todo lo que me has enseñado.*

*A D. Mario Guerra García, por aportar toda su destreza e imaginación en los problemas técnicos que se encontraron tanto en los equipos de alta presión como en el diseño y construcción de las células de medida de propiedades termodinámicas.*

*Al Dr. Janusz Szczpek y al Dr. Jacer Arabas, de UNIPRESS (Polonia), por su gran acogida en mis estancias en el Instituto de Física de Altas Presiones de la Academia Polaca de Ciencias, Varsovia (Polonia) y por sus aportaciones e ideas en el diseño de las células.*

*Al Dr. Alain Le Bail, por su acogida en Escuela Nacional de Ingenieros de Tecnologías Agroalimentarias (ENITIAA, Nantes, Francia), donde adquirí mis conocimientos para medir la conductividad térmica.*

*Al Dr. Luis Elvira, del Instituto de Acústica (CSIC), por la ayuda inestimable que me brindó en mis comienzos con los ultrasonidos.*

*A la Empresa Agraz S. A por el suministro de muestra de concentrado de tomate.*

*A todos mis compañeros del Departamento de Ingeniería, que tan bien me acogieron desde el primer momento, especialmente a Dr. Manuel Domínguez y a Dr. Atanasio Carrasco. A Pedro Pablo Fernández con quien compartí largo tiempo en el laboratorio, por los buenos ratos y por sus ánimos. A todas las persona del Instituto del Frío, que de una manera u otra, me han ayudado y han hecho más fácil el desarrollo de esta Tesis.*

*Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas por el contrato Técnico I3P, que me ha permitido llevar a término este trabajo.*

*Al Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas de la UCM.*

*A los amigos que conocí estudiando la carrera, con los que compartí y sigo compartiendo muy buenos ratos, por su apoyo y constante ánimo: Cris, Leti, Víctor y Ana, Nacho, Vio, Luisito, Marcos y especialmente a Rocío, mi inseparable amiga de clase, de exámenes, de biblioteca, de muy buenos momentos, de todo.*

*A Tatiana, Naira y M<sup>a</sup>Ángeles, mis amigas de “toda la vida”, porque siempre me han comprendido, apoyado y animado.*

*A Pilar y Pepe por su ánimo y porque siempre se puede contar con ellos.*

*A mis hermanos Maite, Manuel, Guandi y Sarita, porque siempre estamos juntos y por el cariño y la ayuda que ofrecen y dan en todo momento. A Ignacio, Elena, Jorge y a los sobrinos que están de camino.*

*A mis padres porque son los que más me han ayudado, porque siempre están pensando en nosotros, por el esfuerzo que han hecho para darnoslo todo. Esta Tesis está dedicada a ellos.*

*Por último a Javi, porque ha estado, me ha corregido, me ha apoyado, me ha animado...en fin, porque me hace muy feliz.*

## **Resumen**

En este trabajo de Tesis se han diseñado y construido dos células de medida de propiedades volumétricas y acústicas de sustancias líquidas a alta presión. La célula de medida de propiedades volumétricas mide variaciones de volumen debidas a la presión y/o a la temperatura desde 0.1 MPa hasta 350 MPa y en un intervalo de temperatura desde 233.16 K hasta 353.16 K. Por otra parte, la célula de medida de propiedades acústicas mide la velocidad del sonido en la muestra entre 0.1 MPa y 700 MPa, a temperaturas desde 233.16 K hasta 353.16 K.

Con las células de medida anteriores se han determinado en concentrado de tomate las siguientes propiedades termodinámicas: el volumen específico, la velocidad del sonido, el coeficiente de compresibilidad isotérmica, el calor específico a presión constante, el coeficiente de expansión térmica y el coeficiente de compresibilidad isoentrópica, todas ellas en el intervalo de presión desde 0.1 MPa hasta 350 MPa y en el intervalo de temperatura desde 273.16 K hasta 323.16 K. Además, se ha determinado la conductividad térmica del concentrado de tomate experimentalmente con la técnica del hilo caliente a partir de una sonda construida en este trabajo de Tesis.

Las propiedades termodinámicas obtenidas se han empleado posteriormente para resolver un modelo de elementos finitos que simula la transmisión simultánea y acoplada de energía, de masa y de momento que tiene lugar durante el procesado a alta presión del concentrado de tomate. Los resultados obtenidos reproducen con alta fidelidad la evolución de la temperatura en el producto en los experimentos realizados en un equipo de alta presión de escala piloto.

## **Abstract**

In this doctoral thesis two cells for the measurement of volumetric and acoustic properties in liquid under pressure have been designed and built. The volumetric cell is able to measure volume increments due to pressure and/or temperature in a pressure range from 0.1 MPa to 350 MPa and in a temperature range from 233.16 K to 353.16 K. In the other hand, the acoustic cell is able to measure the sound velocity in a sample between 0.1 MPa and 700 MPa, in a temperature range from 233.16 K to 353.16 K.

Using those cells, the following thermodynamic properties have been determined in tomato concentrate: specific volume, sound velocity, isothermal compressibility coefficient, isobaric heat specific, thermal expansion coefficient and isentropic compressibility coefficient, all of them in the pressure range from 0.1 MPa to 350 MPa and between 273.16 K and 323.16 K. Moreover, the thermal conductivity of tomato concentrate has been determined using a hot-wire probe also built in the framework of this thesis.

The thermodynamic properties obtained were subsequently employed to solve a finite element model that simulates the coupled and simultaneous energy, mass and momentum transfer produced during the pressure processing of the tomato concentrate. The results obtained show that the model is able to fairly reproduce the thermal evolution in the product during the experiments made in a pilot plant high pressure equipment.



## Lista de símbolos

$B$ (MPa):	módulo de compresibilidad secante.
$B_0$ (MPa):	módulo de compresibilidad secante a presión atmosférica.
$B'_T$ :	derivada del módulo de compresibilidad secante respecto a la temperatura.
$B'_p$ :	derivada del módulo de compresibilidad secante respecto a la presión.
$D$ (m):	desplazamiento del pistón flotante.
$c_p$ (J/kgK):	calor específico a presión constante.
$c_{p0}$ (J/kgK):	calor específico a presión atmosférica.
$c_{pa}$ y $c_{pms}$ (J/kgK):	calores específicos a presión constante del agua y de la materia seca respectivamente.
$c_{pp}$ , $c_{pg}$ , $c_{pc}$ , $c_{pf}$ y $c_{pcen}$ (J/kgK):	calores específicos a presión constante de las proteínas, grasas, carbohidratos, fibras y cenizas, respectivamente.
$d_{calibrada}$ (m):	distancia calibrada entre los dos piezoeléctricos.
$dif$ (m <sup>2</sup> /s):	difusividad térmica.
$f$ (Ω/m):	factor de calibración de la sonda de hilo caliente.
$g$ (m/s <sup>2</sup> ):	vector gravedad.
$h$ (W/m <sup>2</sup> K):	coeficiente de transferencia de calor.
$i$ :	componente de alimento.
$I$ (A):	intensidad.
$k$ (W/mK):	conductividad térmica.
$k_0$ (W/mK):	conductividad térmica a presión atmosférica.
$k_i$ (W/mK):	conductividad térmica de la componente $i$ del alimento.
$k_T$ (1/MPa):	coeficiente de compresibilidad isotérmica.
$k_S$ (1/MPa):	coeficiente de compresibilidad isoentrópica.
$K$ :	constante del calorímetro diferencial de barrido (1.007).
$L$ (m):	longitud.

---

$m$ (kg):	masa.
$m_i$ :	fracción másica de la componente $i$ del alimento.
$m_a, m_{ms}$ :	fracciones másicas de agua y materia seca, respectivamente.
$m_p, m_g, m_c, m_f, m_{cen}$ :	fracciones másicas de proteínas, grasas, carbohidratos, fibras y cenizas, respectivamente.
$n$ :	número de moles.
$N_s$ :	número de espiras del bobinado secundario.
$N_e$ :	número de espiras del bobinado primario.
$p$ (MPa):	presión.
$p_0$ (MPa):	presión atmosférica.
$q$ (W/m):	calor producido en la sonda de hilo caliente por unidad de longitud.
$Q_p$ (W/m <sup>3</sup> ):	fuentes de calor (generación, reducción de calor).
$r$ (m):	coordenada cilíndrica.
$r^2$ :	coeficiente de correlación.
$R$ (m):	radio.
$S$ (J/kgK):	entropía.
$t$ (s):	tiempo.
$T$ (K):	temperatura.
$T_{ref}$ (K):	temperatura de referencia.
$T_{máx}$ (K):	temperatura del máximo del módulo de compresibilidad secante a presión atmosférica.
$T_{refrig}$ (K):	temperatura refrigerada del baño del equipo de alta presión a escala piloto.
$u$ (m/s):	velocidad del sonido.
$u_0$ (m/s):	velocidad del sonido a presión atmosférica.
$\mathbf{u}_f$ (m/s):	vector velocidad.
$u_{teórica}$ (m/s):	velocidad del sonido teórica.
$v$ (m <sup>3</sup> /kg):	volumen específico.
$v_{experimental}$ (m <sup>3</sup> /kg):	volumen específico experimental.
$v_{ref}$ (m <sup>3</sup> /kg):	volumen específico de referencia.
$v_0$ (m <sup>3</sup> /kg):	volumen específico a presión atmosférica.

---

$v_{teórico}$ ( $m^3/kg$ ):	volumen específico teórico.
$V$ ( $m^3$ ):	volumen.
$V_p$ ( $m^3$ ):	volumen de la muestra a una presión $p$ .
$V_e$ (V):	tensión de entrada en el bobinado primario.
$V_s$ (V):	tensión de salida inducida en el bobinado secundario.
$x_p$ (m):	posición del pistón flotante.
$z$ (m):	coordenada cilíndrica.

### **Símbolos griegos**

$\alpha$ (1/K):	coeficiente de expansión térmica.
$\Delta t$ (s):	tiempo de vuelo.
$\varepsilon_i$ :	fracción de volumen de la componente $i$ del alimento.
$\Phi$ (m):	diámetro de la sonda de hilo caliente.
$\eta$ (Pa·s):	viscosidad dinámica.
$\rho$ ( $kg/m^3$ ):	densidad.
$\rho_0$ ( $kg/m^3$ ):	densidad a presión atmosférica.
$\rho_a$ y $\rho_{ms}$ ( $kg/m^3$ ):	densidades del agua y de la materia seca respectivamente.
$\rho_m$ ( $kg/m^3$ ):	densidad media.
$\rho_p, \rho_g, \rho_c, \rho_f$ y $\rho_{cen}$ ( $kg/m^3$ ):	densidades de las proteínas, grasas, carbohidratos, fibras y cenizas, respectivamente.
$\rho_i$ ( $kg/m^3$ ):	densidad de la componente $i$ del alimento.
$\rho_{teo}$ ( $kg/m^3$ ):	densidad teórica.
$\Omega_C$ :	dominio donde se encuentra el contenedor cilíndrico de la muestra (acero inoxidable).
$\Omega_{FP}$ :	dominio ocupado por el fluido presurizador (agua).
$\Omega_M$ :	dominio donde se encuentra localizada la muestra (concentrado de tomate).
$\Omega_V$ :	dominio de las paredes de la vasija de alta presión (acero inoxidable).

**Abreviaturas**

AP	Alta Presión.
BA	Baja Presión.
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetría diferencial de barrido).
DV	Célula de medida de propiedades volumétricas.
E	Piezoeléctrico Emisor.
MC	Modelo Composición.
ME	Modelo Experimental.
NIST	National Institute of Standards and Technologies.
R	Piezoeléctrico Receptor.
RF	Reflector.
TDVL	Transformador Diferencial de Variable Lineal.
US	Célula de medida de propiedades acústicas.

---

## Índice

---

<b>1</b>	<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1	Interés.....	2
1.2	Objetivos.....	5
1.3	Procesamiento de alimentos por alta presión.....	6
1.4	Termodinámica de los alimentos a alta presión.....	9
1.5	Métodos de medida de las propiedades termodinámicas a alta presión en líquidos.....	15
1.5.1	Volumen específico.....	15
1.5.1.1	Ecuación de estado $v(p, T)$ .....	17
1.5.2	Velocidad del sonido.....	19
1.5.3	Calor específico a presión constante.....	21
1.5.4	Conductividad térmica.....	22
1.6	Simulación del procesado de alimentos a alta presión.....	25
	Bibliografía.....	28
<b>2</b>	<b>Material y Métodos.....</b>	<b>35</b>
2.1	Diseño, construcción y puesta a punto de células de medida de propiedades termodinámicas.....	36
2.1.1	Equipo de alta presión de laboratorio.....	36
2.1.2	Célula de medida de propiedades volumétricas.....	42

---

2.1.3	Célula de medida de propiedades acústicas.....	46
<b>2.2</b>	<b>Determinación de propiedades termodinámicas.....</b>	<b>50</b>
2.2.1	Muestras.....	50
2.2.2	Determinación de la densidad y del volumen específico.....	50
2.2.2.1	Presión atmosférica.....	51
2.2.2.2	Alta presión.....	53
2.2.3	Determinación del coeficiente de compresibilidad isotérmica.....	55
2.2.4	Determinación de la velocidad del sonido.....	55
2.2.4.1	Presión atmosférica.....	55
2.2.4.2	Alta presión.....	56
2.2.5	Determinación del coeficiente de compresibilidad isoentrópica.....	56
2.2.6	Determinación del calor específico a presión constante.....	57
2.2.6.1	Presión atmosférica.....	57
2.2.6.2	Alta presión.....	58
2.2.7	Determinación del coeficiente de expansión térmica.....	60
2.2.8	Determinación de la conductividad térmica.....	60
2.2.8.1	Presión atmosférica.....	61
2.2.8.2	Alta presión.....	62
2.2.9	Tratamiento de datos.....	64
<b>2.3</b>	<b>Simulación del procesado a alta presión en la industria alimentaria.....</b>	<b>66</b>

---

2.3.1	Muestra.....	66
2.3.2	Equipo de alta presión: planta piloto.....	67
2.3.3	Modo operativo.....	71
2.3.4	Estimación de propiedades termodinámicas a partir de la composición.....	71
2.3.5	Modelización matemática.....	75
2.3.6	Software.....	82
<b>Bibliografía.....</b>		<b>83</b>
<b>3 Resultados y Discusión.....</b>		<b>86</b>
<b>3.1 Diseño, construcción y puesta a punto de células de medida de propiedades termodinámicas.....</b>		<b>87</b>
3.1.1	Diseño, construcción y puesta a punto de una célula de medida de propiedades volumétricas a alta presión.....	87
3.1.1.1	Diseño y construcción.....	87
3.1.1.2	Puesta a punto.....	91
3.1.1.2.1	Calibración del Transformador Diferencial de Variable Lineal.....	91
3.1.1.2.2	Sistema experimental.....	93
3.1.1.2.3	Efecto del aire contenido en la muestra.....	94
3.1.1.2.4	Calibración de la célula de medida de propiedades volumétricas.....	96
3.1.1.2.5	Protocolo para la medida del volumen específico a alta presión.....	98
3.1.2	Diseño, construcción y puesta a punto de una célula de medida de propiedades acústicas a alta presión.....	101



3.1.2.1	Diseño y construcción.....	101
3.1.2.2	Puesta a punto.....	104
3.1.2.2.1	Sistema experimental.....	104
3.1.2.2.2	Calibración de la célula de medida de propiedades acústicas.....	105
3.1.2.2.3	Protocolo para la medida de la velocidad del sonido.....	107
<b>3.2</b>	<b>Determinación de propiedades termodinámicas.....</b>	<b>108</b>
3.2.1	Determinación de la densidad y del volumen específico.....	108
3.2.1.1	Presión atmosférica.....	108
3.2.1.2	Alta presión.....	112
3.2.2	Coefficiente de compresibilidad isotérmica.....	120
3.2.3	Velocidad del sonido.....	123
3.2.3.1	Presión atmosférica.....	123
3.2.3.2	Alta presión.....	126
3.2.4	Coefficiente de compresibilidad isoentrópica.....	129
3.2.5	Calor específico a presión constante.....	131
3.2.5.1	Presión atmosférica.....	131
3.2.5.2	Alta presión.....	134
3.2.6	Coefficiente de expansión térmica.....	138
3.2.7	Conductividad térmica.....	141
3.2.7.1	Presión atmosférica.....	141

---

3.2.7.2 Alta presión.....	145
<b>3.3 Simulación del procesado a alta presión en la industria alimentaria.....</b>	<b>149</b>
3.3.1 Estimación de propiedades termofísicas a alta presión a partir de la composición del alimento.....	149
3.3.1.1 Densidad.....	149
3.3.1.2 Calor específico a presión constante.....	150
3.3.1.3 Conductividad térmica.....	151
3.3.2 Resultados experimentales del procesado a alta presión.....	152
3.3.3 Modelización del proceso acoplado de transmisión de calor debido a la presurización.....	153
<b>Bibliografía.....</b>	<b>162</b>
<b>4 Conclusiones.....</b>	<b>165</b>
<b><i>Apéndice A</i>.....</b>	<b>169</b>
<b><i>Apéndice B</i>.....</b>	<b>173</b>
<b><i>Apéndice C</i>.....</b>	<b>177</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1. 1</b> Presión frente a la variación de volumen de un líquido (Hayward, 1967).....	17
<b>Figura 1. 2</b> Técnicas de medida de la velocidad del sonido mediante pulsos. I) Técnica pulso-eco; II) Técnica de transmisión.....	21
<b>Figura 2.1</b> (a) Fotografía del equipo de alta presión a escala de laboratorio. (b) Esquema de instalación del equipo de alta presión a escala de laboratorio. BP y AP: transductores de presión para las medidas de baja y alta presión, respectivamente. T: termopares tipo T. V1, V2 y V11: válvulas manuales. V1 y V11 abiertas permiten el paso del fluido presurizador desde su reservorio hasta la parte de alta presión del intensificador. V2 abierta deja pasar la presión a la vasija de alta presión. VR: válvula para la liberación instantánea de presión. US: célula de medida de propiedades ultrasónicas. DV: célula de medida de propiedades volumétricas.....	37
<b>Figura 2. 2</b> Vasija de alta presión.....	38
<b>Figura 2. 3</b> Esquema de la transmisión de presión desde la Bomba Hidráulica hasta la Vasija de alta presión. BP: baja presión. AP: alta presión. S1: sección del pistón del intensificador de presión en la zona de baja presión. S2: sección del pistón del intensificador de presión en la zona de alta presión.....	39
<b>Figura 2. 4</b> Mesa de control del equipo de alta presión de laboratorio.....	40
<b>Figura 2. 5</b> Cambio de volumen tras una compresión de 50 MPa.....	43
<b>Figura 2. 6</b> Transformador Diferencial de Variable Lineal (TDVL).....	45
<b>Figura 2. 7</b> Patrones de espesor conocido para calibrar el TDVL.....	45
<b>Figura 2. 8</b> Visualización de la señal en el osciloscopio. Medida de la velocidad del sonido.....	48
<b>Figura 2. 9</b> Densímetro Anton Paar 5000.....	51
<b>Figura 2. 10</b> a) Cápsulas de aluminio portamuestras. b) DSC, disco termoeléctrico.....	58
<b>Figura 2. 11</b> Sonda de hilo caliente. Interior de la aguja hipodérmica (derecha).....	60
<b>Figura 2. 12</b> Sistema experimental para la medida de la conductividad térmica a presión atmosférica.....	61
<b>Figura 2. 13</b> Máquina de alta presión (ACB, Nantes) a la izquierda. Contenedor de muestra con la sonda a la derecha.....	63
<b>Figura 2. 14</b> Portamuestras de acero inoxidable para el equipo de alta presión.....	66
<b>Figura 2. 15</b> Equipo de alta presión experimental ACB GEC ALSTHON (Nantes, Francia). Instituto del Frío, CSIC, Madrid.....	67

<b>Figura 2. 16</b> Esquema de instalación del equipo de planta piloto ACB GEC ALSTHON.....	68
<b>Figura 2. 17</b> Dominio geométrico considerado en el modelo matemático.....	77
<b>Figura 3. 1</b> Plano de la célula de medida de propiedades volumétricas a alta presión.....	88
<b>Figura 3. 2</b> Célula de medida de propiedades volumétricas con el contenedor de muestra montado en el cabezal.....	89
<b>Figura 3. 3</b> Célula de medida de propiedades volumétricas con el contenedor de muestras separado del cabezal para observar el pistón flotante con la varilla.....	90
<b>Figura 3. 4</b> Vasija de alta presión con cabezal: célula de medida de propiedades volumétricas.....	91
<b>Figura 3. 5</b> Sistema experimental para la medida del cambio de volumen (tomado de Aparicio y col., 2007).....	94
<b>Figura 3. 6</b> Efecto del aire en el desplazamiento del pistón durante la presurización de una muestra de agua a $T = 273.16$ K.....	95
<b>Figura 3. 7</b> Volumen específico del agua experimental y teórico (Otero y col., 2002).....	97
<b>Figura 3. 8</b> Evolución de la temperatura de la muestra en función del tiempo durante la medida del volumen específico a alta presión. Las flechas indican el equilibrio térmico.....	100
<b>Figura 3. 9</b> Evolución de la presión de la muestra en función del tiempo durante la medida del volumen específico a alta presión. Las flechas indican el equilibrio térmico.....	100
<b>Figura 3. 10</b> Evolución del desplazamiento del pistón del contenedor de muestra en función del tiempo durante la medida del volumen específico a alta presión. Las flechas indican el equilibrio térmico.....	101
<b>Figura 3. 11</b> Célula de medida de propiedades acústicas.....	102
<b>Figura 3. 12</b> Pistón flotante alojado en la parte inferior del contenedor de muestra.....	102
<b>Figura 3. 13</b> Dispositivo de medida de propiedades acústicas.....	103
<b>Figura 3. 14</b> Cabezal de la célula de medida de propiedades acústicas.....	104
<b>Figura 3. 15</b> Sistema experimental para la medida de la velocidad del sonido.....	105
<b>Figura 3. 16</b> Diferencia entre los valores de la velocidad del sonido, a presión atmosférica, del agua medidos en este trabajo de Tesis y los medidos por otros autores.....	106
<b>Figura 3. 17</b> Volumen específico del concentrado de tomate y del agua a presión atmosférica en función de la temperatura. Los asteriscos negros son los valores experimentales del concentrado de tomate, la línea roja es la curva obtenida para el concentrado de tomate a partir de la Ec. 3.9, los puntos azules son los valores del concentrado de tomate tomados de Denys y col. (2000a). Los círculos son los valores del agua tomados de Otero y col. (2002) y la línea azul es la curva obtenida para el agua a partir de la Ec. 3.10.....	111

---

**Figura 3. 18** Módulo de compresibilidad secante del concentrado de tomate en función de la presión para cada isoterma..... 114

**Figura 3. 19** Módulo de compresibilidad secante del concentrado de tomate a presión atmosférica frente a la temperatura..... 116

**Figura 3. 20** Volumen específico del concentrado de tomate y del agua frente a la presión para distintas temperaturas..... 118

**Figura 3. 21** Coeficiente de compresibilidad isoterma del concentrado de tomate (líneas continuas) y del agua (líneas discontinuas) frente a la presión para distintas isotermas..... 121

**Figura 3. 22** Coeficiente de compresibilidad isotérmica del concentrado de tomate en función de la temperatura para distintas isobaras..... 123

**Figura 3. 23** Velocidad del sonido en el agua y en el concentrado de tomate, a presión atmosférica, en función de la temperatura. Las líneas son las curvas obtenidas a partir de las Ecs. 3.21 y 3.22, y los puntos son valores experimentales en el concentrado de tomate y los tomados a partir de NIST para el agua..... 125

**Figura 3. 24** Velocidad del sonido en el concentrado de tomate y en el agua frente a la presión para distintas temperaturas. Los puntos son los valores de  $u$  medidos experimentalmente en el concentrado de tomate, las líneas continuas corresponden a la  $u$  calculada en el concentrado de tomate a partir de la Ec.2.22 y las líneas discontinuas corresponden a la  $u$  calculada en el agua a partir de la Ec.2.22..... 127

**Figura 3. 25** Coeficiente de compresibilidad isoentrópica del concentrado de tomate y del agua en función de la presión para distintas isotermas..... 130

**Figura 3. 26** Calor específico a presión atmosférica (J/kgK) del concentrado de tomate (línea roja) y del agua (línea azul), en función de la temperatura (K)..... 133

**Figura 3. 27** Comparación del calor específico a presión atmosférica del concentrado de tomate, medido en este trabajo de Tesis con los valores obtenidos por Denys (2000b)..... 134

**Figura 3. 28** Calor específico a presión constante del agua en función de la presión para distintas isotermas a partir del método de Davis-Gordon (1967) (línea continua) y calor específico a presión constante del agua tomado de la base de datos del NIST ( $\times$ )..... 135

**Figura 3. 29** Exactitud del Método Davis-Gordon (1967) frente a los valores del calor específico a presión constante tomados de NIST en función de la presión..... 136

**Figura 3. 30** Calor específico a presión constante del concentrado de tomate calculado con el Método de Davis-Gordon (1967) en función de la presión para distintas isotermas..... 137

**Figura 3. 31** Coeficiente de expansión térmica del agua en función de la presión para distintas isotermas a partir del método de Davis-Gordon (línea continua) y coeficiente de expansión térmica del agua tomado de la base de datos del NIST ( $-\times-$ )..... 138

---

<b>Figura 3. 32</b> Coeficiente de expansión térmica del concentrado de tomate en función de la presión para distintas isothermas calculado en este trabajo (líneas continuas) y calculado por Denys (2000b) (-X-).	140
<b>Figura 3. 33</b> Incremento de temperatura frente al logaritmo del incremento del tiempo a lo largo de todo el experimento, desde que comienza el pulso hasta que acaba. Detalle de la parte lineal de la curva.	142
<b>Figura 3. 34</b> Incremento de temperatura en función del $\ln(\Delta t)$ para cada temperatura a la que se realizó el cálculo del factor de calibración de la sonda de hilo caliente a presión atmosférica.	143
<b>Figura 3. 35</b> Incrementos de temperatura en función del $\ln(\Delta t)$ registrados en experimentos a presión atmosférica y distintas temperaturas para la determinación de la conductividad térmica del concentrado de tomate.	144
<b>Figura 3. 36</b> Calibración de la sonda con glicerina a alta presión. Incremento de temperatura en función del $\ln(\Delta t)$ para cada experimento a $T = 303.16$ K y $p = 300$ MPa.	146
<b>Figura 3. 37</b> Incremento de la $T$ en función del $\ln(\Delta t)$ para el concentrado de tomate para dos temperaturas.	147
<b>Figura 3. 38</b> Densidad del concentrado de tomate en función de la temperatura a $p = 300$ MPa calculada a partir de su composición (asteriscos) y determinada experimentalmente (puntos).	149
<b>Figura 3. 39</b> Calor específico a $p = 300$ MPa en función de la temperatura del concentrado de tomate calculado a partir de su composición (asteriscos) y el determinado a partir del Método de Davis-Gordon (puntos).	150
<b>Figura 3. 40</b> Conductividad térmica del concentrado de tomate calculada a partir de la composición (asteriscos) y determinada experimentalmente (puntos) en función de la temperatura y $p = 300$ MPa.	151
<b>Figura 3. 41</b> Tratamiento a alta presión en concentrado de tomate. Evolución de la presión a lo largo del tiempo en las tres etapas características del proceso: compresión, presión constante y expansión.	152
<b>Figura 3. 42</b> Evolución de la temperatura en el centro y en la superficie de una muestra de concentrado de tomate durante un tratamiento a 300 MPa. La temperatura inicial, tanto en la muestra como en el fluido presurizador, fue de 294.47 K.	153
<b>Figura 3. 43</b> Temperatura y campo de velocidad en el interior de la vasija de alta presión para $t = 144$ s, $t = 600$ s y $t = 900$ s.	158
<b>Figura 3. 44</b> Evolución temporal de la temperatura en el centro y en la superficie de la muestra durante el tratamiento a 300 MPa. Comparación de los datos experimentales y las dos soluciones predichas (Modelo Experimental y Modelo Composición) por el modelo matemático.	160

---

## Índice de Tablas

<b>Tabla 2. 1</b> Composición del concentrado de tomate.....	50
<b>Tabla 2. 2</b> Conductividad térmica a presión atmosférica de la glicerina.....	62
<b>Tabla 2. 3</b> Densidades, a presión atmosférica y en función de la temperatura, de los componentes de un alimento tomadas de Choi y Okos (1986).....	73
<b>Tabla 2. 4</b> Calor específico, a presión atmosférica y en función de la temperatura, de los componentes de un alimento tomados de Choi y Okos (1986).....	74
<b>Tabla 2. 5</b> Conductividad térmica, a presión atmosférica y en función de la temperatura, de los componentes de un alimento tomados de Choi y Okos (1986).....	75
<b>Tabla 3. 1</b> Valores del voltaje inducido en el TDVL ( $V_s$ ) debido al desplazamiento ( $D$ ) del pistón flotante. Temperatura ambiente = 298.16 K.....	92
<b>Tabla 3. 2</b> $T_m$ es la temperatura media, $\rho_m$ del agua es la media $\pm$ desviación típica de tres medidas realizadas con el densímetro, $\rho_{teo}$ es la densidad teórica del agua obtenida del National Institute of Standards and Technologies (NIST) y el error es la diferencia entre valores teóricos y experimentales de la densidad.....	109
<b>Tabla 3. 3</b> Valores del voltaje inducido en el TDVL ( $V$ ) debido al desplazamiento del pistón flotante. $T_{ambiente} = 289.16$ K.....	113
<b>Tabla 3. 4</b> $B_0$ del concentrado de tomate, extrapolado de las rectas $B(p)$ (Ec. 3.13).....	115
<b>Tabla 3. 5</b> Coeficientes de la Ec. 3.18 para el concentrado de tomate y para el agua.....	117
<b>Tabla 3. 6</b> Disminución del volumen del concentrado de tomate y del agua para un incremento de 350 MPa en todo el intervalo de temperaturas.....	119
<b>Tabla 3. 7</b> Aumento del volumen específico del concentrado de tomate y del agua para incrementos de 50 K de temperatura en cada presión estudiada.....	120
<b>Tabla 3. 8</b> Coeficientes de la Ec. 2.22 para el concentrado de tomate.....	126
<b>Tabla 3. 9</b> Coeficientes de la Ec. 2.22 para el agua obtenidos a partir de los valores de $u$ tomados del NIST.....	127
<b>Tabla 3. 10</b> Variación de la velocidad del sonido en el concentrado de tomate desde 0.1 MPa hasta 350 MPa para distintas temperaturas.....	128
<b>Tabla 3. 11</b> Variación de la velocidad del sonido en el concentrado de tomate desde 0.1 MPa hasta 350 MPa para distintas temperaturas.....	129

<b>Tabla 3. 12</b> Calor específico a presión atmosférica, $c_{p0}$ (J/kgK), del concentrado del tomate determinado en el DSC, en los cuatro experimentos realizados. $c_{p0medio}$ muestra el valor medio $\pm$ la desviación típica de las medidas hechas.....	131
<b>Tabla 3. 13</b> Factor de calibración de la sonda de hilo caliente.....	143
<b>Tabla 3. 14</b> Conductividad térmica del concentrado de tomate a presión atmosférica y distintas temperaturas.....	145
<b>Tabla 3. 15</b> Factor de calibración de la sonda de hilo caliente a alta presión.....	146
<b>Tabla 3. 16</b> Conductividad térmica del concentrado de tomate a $p = 300$ MPa y dos temperaturas: $T=293.16$ K y $T=303.16$ K.....	148
<b>Tabla 3. 17</b> Ecuaciones de las propiedades termodinámicas del agua implicadas en la simulación del procesado a alta presión en el dominio del fluido presurizador ( $\Omega_{FP}$ ).....	154
<b>Tabla 3. 18</b> Ecuaciones de las propiedades termodinámicas implicadas en la simulación del procesado a alta presión en el dominio de la muestra de concentrado de tomate ( $\Omega_M$ ).....	155
<b>Tabla 3. 19</b> Ecuaciones de las propiedades termodinámicas determinadas a partir de la composición del alimento, implicadas en la simulación del procesado a alta presión en el dominio de la muestra de concentrado de tomate ( $\Omega_M$ ).....	156
<b>Tabla 3. 20</b> Propiedades termodinámicas implicadas en la simulación del procesado a alta presión en los dominios del contenedor de muestra y de la vasija de alta presión ( $\Omega_C$ y $\Omega_V$ ).....	157
<b>Tabla 3. 21</b> Incrementos de la presión con el tiempo en la compresión y en la expansión durante el procesado del concentrado de tomate a alta presión.....	157
<b>Tabla 3. 22</b> Diferencia de temperatura entre los las dos soluciones predichas por el modelo y los valores experimentales.....	160
<b>Tabla C. 1</b> Valores experimentales y teóricos (Otero y col. 2002) del agua destilada y desgasificada...177	177
<b>Tabla C. 2</b> Valores de la temperatura (K), presión (MPa), tiempo de vuelo experimental (s), velocidad del sonido teórica (m/s) en el agua (NIST) y distancia calibrada (m).....	179
<b>Tabla C. 3</b> Volumen específico experimental del concentrado de tomate para cada valor de presión y de temperatura .....	181
<b>Tabla C. 4</b> Coeficiente de compresibilidad isotérmico del concentrado de tomate para cada valor para cada valor de presión y de temperatura .....	183
<b>Tabla C. 5</b> Velocidad del sonido experimental en el concentrado de tomate para cada valor de presión y de temperatura.....	185
<b>Tabla C. 6</b> Coeficiente de compresibilidad isoentrópica del concentrado de tomate para cada valor de presión y de temperatura .....	187

---



**Tabla C. 7** Calor específico del concentrado de tomate para cada valor de presión y de temperatura...189

**Tabla C. 8** Coeficiente de expansión térmica del concentrado de tomate para cada valor de presión y de temperatura.....191

---

## **Capítulo 1**

### **Introducción**

---

## **1.1 Interés**

La alta presión hidrostática es una tecnología de gran interés en la actualidad para la industria alimentaria por su gran cantidad de aplicaciones. La principal de ellas es; sin duda, su capacidad para prolongar la vida útil de los alimentos, debido a la inactivación microbiana y/o enzimática que provoca en los mismos, modificando su calidad organoléptica y nutricional en menor grado que las tecnologías de conservación tradicionales.

Normalmente, para los tratamientos, los alimentos se colocan en un cilindro o vasija metálica de gran espesor y resistencia y se sumergen, directamente o protegidos por una envoltura flexible, en un líquido que transmite la presión generada por una bomba hidráulica. Los alimentos se mantienen bajo presión durante un cierto tiempo (habitualmente, del orden de minutos) transcurrido el cual se lleva a cabo la despresurización.

La implantación general de esta tecnología en la industria implica un diseño y optimización previa de los procesos y equipos a alta presión. Para ello, es necesario tener muy claro qué magnitudes intervienen durante el procesado. Cuando se lleva a cabo un tratamiento mediante alta presión hidrostática, la presión no es la única magnitud termodinámica que se pone en juego. En efecto, al tiempo que ésta se propaga uniforme e instantáneamente en los fluidos presentes en la vasija de alta presión, se genera una transmisión simultánea y acoplada de energía, de masa y de momento en todo el sistema de alta presión (vasija más entorno) que juega un papel determinante en la eficacia del proceso (Otero y col., 2007; Patzca y col., 2007). Durante la presurización, se genera un calor de compresión que provoca un aumento de la temperatura tanto en el producto a procesar como en el fluido presurizador. Este aumento de temperatura depende de la presión y la temperatura del tratamiento, pero también de las propiedades termodinámicas de cada sustancia implicada y es; por tanto, diferente en el alimento procesado y en el medio presurizador. Esto provoca que después, durante la etapa en la que el producto se mantiene bajo presión constante, se produzca un intercambio de calor entre las paredes de la vasija de alta presión, el fluido presurizador y el alimento procesado que induce un campo de temperaturas, dependiente del tiempo en el sistema. Este gradiente de temperatura produce, además,

en el fluido presurizador un movimiento de convección libre por las diferencias de densidad que se establecen. Todo ello, hace que la distribución de temperatura no sea uniforme durante el procesado a alta presión. Cuando éste tiene como objetivo la inactivación microbiana y/o enzimática de los alimentos tratados, esto supone un problema; ya que, los resultados obtenidos, que dependen tanto de la presión como de la temperatura durante el tratamiento, no van a ser homogéneos.

La modelización matemática de los fenómenos de transmisión de calor que tienen lugar durante los tratamientos a alta presión es una herramienta eficaz para estudiar todos los parámetros implicados y diseñar procesos optimizados en los que los gradientes térmicos que se establecen sean mínimos. Distintos autores han llevado a cabo modelos y simulaciones que han permitido extraer interesantes conclusiones acerca de la influencia de diferentes parámetros del proceso tales como la velocidad de compresión (Hartmann, 2002), el tamaño de la vasija (Hartmann y Delgado, 2002, 2003; Hartmann y col., 2003), la viscosidad de los fluidos (Hartmann y Delgado, 2002), el material de envase del alimento (Hartmann y Delgado, 2003; Hartmann y col., 2003), la posición del producto dentro de la vasija (Hartmann y col., 2003) o el factor de llenado de la vasija (Otero y col., 2007). En los últimos años, se han desarrollado también modelos de inactivación microbiana y enzimática bajo presión que consideran los gradientes de temperatura implicados (Hartmann y col., 2004; Buckow y col., 2005; Rauh y col., 2009). Todos los modelos concluyen que los gradientes térmicos que se pueden llegar a establecer durante el procesado de alimentos a alta presión afectan significativamente a los resultados buscados, causando gradientes de inactivación que pueden tener mayor o menor importancia en función de las cinéticas de degradación presión- temperatura implicadas.

Para la modelización matemática es indispensable un conocimiento preciso de las propiedades termodinámicas de los materiales involucrados (fluidos de presurización y alimentos) en un amplio intervalo de presión y temperatura. Sin embargo, apenas existen datos en la literatura. El agua empleada como fluido presurizador en las aplicaciones industriales actuales, es el fluido más exhaustivamente estudiado. Así, la formulación de la International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS), disponible en la base de datos National Institute of Standards and Technology (NIST), proporciona datos completos de las propiedades termodinámicas del agua en estado líquido bajo presión (Harvey y col., 1996; Wagner y col., 2002).

Sin embargo, existe una casi total falta de propiedades termodinámicas de alimentos en el dominio de la alta presión. Ello es debido a la notable dificultad que presenta el desarrollo y puesta en funcionamiento de dispositivos y sensores específicos de caracterización y de medida que permitan obtener datos fiables en esas condiciones.

La obtención de estas propiedades es pues de gran interés para poder llevar a cabo correctamente el diseño y optimización de los procesos y conseguir; de esta manera, la implantación de esta tecnología en la industria alimentaria.

## **1.2 Objetivos**

El objetivo general de este trabajo de Tesis doctoral es desarrollar una metodología que permita determinar experimentalmente las propiedades termodinámicas de alimentos líquidos a alta presión para su posterior uso en la modelización matemática del procesado.

Para la consecución de este objetivo general se eligió un producto de trabajo, concentrado de tomate, y se plantearon los siguientes sub-objetivos:

- **Sub-objetivo 1:**

Desarrollar y poner a punto dispositivos y técnicas para la medida de las propiedades termodinámicas de alimentos líquidos a alta presión.

- **Sub-objetivo 2:**

Determinar propiedades termodinámicas a alta presión en alimentos líquidos (concentrado de tomate).

- **Sub-objetivo 3:**

Simular un tratamiento del concentrado de tomate a alta presión.

La aplicación más inmediata de este trabajo de Tesis es poner a disposición de otros investigadores, interesados en la modelización de procesos alta presión, las propiedades termodinámicas de los alimentos en función de la presión y de la temperatura. Estos valores son necesarios para optimizar estos procesos consiguiendo el mayor grado posible de uniformidad térmica a lo largo del volumen del producto tratado. De esta manera, se evitan los gradientes de inactivación microbiana y/o enzimática indeseados en la conservación de alimentos.

### **1.3 Procesamiento de alimentos por alta presión**

La investigación en la aplicación de alta presión a alimentos comenzó cuando Hite (1899) demostró que la vida útil de la leche y otros productos se podía incrementar mediante la utilización de este tipo de tratamientos. Por otra parte, el físico Percy W. Bridgman emprendió en 1905 la investigación de la materia sometida a alta presión. Bridgman diseñó un aparato capaz de producir presiones extremadamente elevadas (5000 MPa) que supuso un gran adelanto frente a los equipos disponibles en la época. Por esto y por los descubrimientos que surgieron con esta investigación recibió el Premio Nobel de Física en 1946. Bridgman (1914) además realizó estudios del efecto de la alta presión en los alimentos. Él fue el primero en observar la desnaturalización proteica que sufre la clara de huevo, de forma irreversible, a partir de 300 MPa.

Sin embargo, distintos problemas tecnológicos, como la falta de disponibilidad de equipamiento adecuado, provocaron un retraso de más de 70 años en el empleo de alta presión para la preservación de alimentos. Los avances alcanzados por la industria metalúrgica en el desarrollo de nuevos materiales y aleaciones resistentes a alta presión permitieron su utilización en aplicaciones de la industria cerámica durante los años 1970-1980. Posteriormente, la Universidad de Kyoto (1986) y 21 industrias de ingeniería y de alimentación japonesas formaron la "Asociación para la investigación y desarrollo de la tecnología de alta presión en la industria alimentaria", apoyadas por su Ministerio de Agricultura. En 1990, la empresa japonesa Meidi-Ya (<http://www.meidiya-store.com/index.html>) introdujo en el mercado japonés las primeras mermeladas comerciales tratadas con alta presión. En España, la empresa Espuña ([http://www.espuna.es/esp/nos\\_pro\\_04.htm](http://www.espuna.es/esp/nos_pro_04.htm), Olot, Girona), presentó en 1998 el jamón cocido loncheado. Fue el primer producto cárnico que se trataba por alta presión a nivel mundial. Más recientemente, en el año 2002, la empresa Campofrío (<http://www.campofrio.es/>), comenzó a producir también productos cárnicos y de pescado listos para consumo y, en 2005, el Grupo Rodilla (<http://www.rodilla.es/>) empezó a tratar sus productos a alta presión para alargar su vida útil. Además, la empresa española NC Hiperbaric (<http://www.nchyperbaric.com/esp/esp.htm>) fabrica, desde 1999, equipos de alta presión a escala industrial. Otras empresas alimentarias

españolas y europeas están también actualmente interesadas en desarrollar nuevos productos procesados a alta presión.

El procesado de alta presión ha adquirido especial importancia en las últimas décadas, debido a la creciente demanda por los consumidores de productos seguros, sometidos a un mínimo procesamiento y libres de aditivos.

El procesado de alimentos a alta presión consiste básicamente, como ya se ha mencionado, en mantener el alimento bajo presión entre 100 y 1000 MPa normalmente, durante un cierto tiempo. La unidad de presión en el Sistema Internacional es el **Pascal** que equivale a  $10^{-5}$  bar. Dado que el Pascal es una unidad muy pequeña en este trabajo de Tesis se va a emplear el **MPa** ( $10^6$  Pa).

Un equipo de alta presión consta generalmente de una vasija de alta presión, un sistema generador de la presión y un sistema de control de la temperatura. La vasija de alta presión consiste en un cilindro de acero de gran resistencia. El espesor del cilindro viene determinado por su diámetro útil, su máxima presión de trabajo y el número de ciclos para los que la vasija está diseñada. En cuanto al generador de presión, existen tres tipos: sistemas de compresión directa por medio de un pistón, sistema de compresión indirecta con un intensificador de alta presión para bombear el medio de presurización dentro de la vasija y sistema de generación de presión por calentamiento del medio presurizador. Una vez que se alcanza la presión deseada, no es necesaria la aportación de más energía para mantenerla en el tiempo (Hayashi, 1989). La mayoría de los equipos constan, además, de sensores de presión y temperatura para efectuar el seguimiento de los procesos.

El procesado de alimentos a alta presión se basa en dos principios:

- Principio de Pascal (1651): la presión se transmite de forma instantánea y uniforme a través de toda la masa del producto, independientemente de su volumen. Por tanto, el tiempo de presurización es independiente del volumen de la muestra, al contrario de lo que ocurre con los tratamientos térmicos.
- Principio de Le Chatelier (1884): todo fenómeno (reacción química, cambio de estado, cambio de configuración molecular, etc.) que se acompaña de una disminución de volumen se ve acelerado por un aumento de presión y viceversa.



El Principio de Le Chatelier permite predecir las modificaciones inducidas por la presión sobre las moléculas. Si se conoce el cambio de volumen que acompaña un proceso, se puede estimar si es favorecido, desfavorecido o inhibido por la presión. De este modo, los fenómenos que vienen acompañados por una disminución de volumen son favorecidos por la presión y viceversa. En general, los alimentos conservan su valor nutritivo; ya que, los enlaces covalentes no se ven afectados por el aumento de presión (Brennan, 2006). Por otra parte, los puentes de hidrógeno se estabilizan por la alta presión debido a las pequeñas distancias inter-atómicas en los enlaces de hidrógeno (Mozhaev y col., 1996).

El procesado a alta presión pretende, en la mayoría de los casos, alargar la vida útil de los alimentos gracias a la inactivación microbiana y/o enzimática que provoca la presión. La alta presión puede provocar modificaciones en las interacciones inter e intramoleculares, las cuales pueden inducir cambios conformacionales en macromoléculas. De esta forma se produce la desnaturalización reversible e irreversible de las proteínas (Heremans y col., 1998) y la activación (Asaka y col., 1993) e inactivación enzimática (Hendrickx y col., 1998; Buckow y col., 2005). Del mismo modo la alta presión permite la generación de nuevas y únicas estructuras, que no se pueden obtener con tecnologías clásicas, como pueden ser geles de proteínas (Baars y col., 2006).

Según Torres y col. (2005), existen diversos ejemplos donde la alta presión tiene oportunidades de clara competitividad frente a otros tratamientos convencionales: en productos frescos libres de aditivos (salsa de aguacate; guacamole, Avomex Inc.), en ensaladas de frutas frescas cortadas y refrigeradas (Pao y col., 1997), en zumos frescos, en la apertura de ostras, en la aceleración de la maduración de quesos (Saldo, 2002; Serrano, 2003) o en la reducción microbiana de productos ahumados en frío (Heinitz y col., 1998; Picart y col., 2004), entre otros.

El coste de este tipo de procesado se estima entre 0.1 y 0.15 € por kg de producto, costes de inversión y operación incluidos. El coste de equipos de alta presión pequeños es de aproximadamente 500.000 € mientras que las instalaciones de procesado de gran capacidad pueden superar 1.400.000 € (Morata, 2009).

## **1.4 Termodinámica de los alimentos a alta presión**

La investigación en alta presión ha estado, hasta el año 1990, centrada principalmente en los efectos que provoca el procesado a alta presión en los microorganismos, en los componentes de los alimentos y/o en las características de los mismos. Existen así numerosos estudios en la bibliografía en los que se relacionan los efectos observados tras un tratamiento a presión, únicamente, con el nivel de presión empleado sin tener en cuenta las otras variables termodinámicas implicadas.

El hecho de poder introducir termopares en la vasija de alta presión puso de manifiesto el importante aumento de temperatura que pueden experimentar los alimentos durante su presurización. Inicialmente, este aumento de temperatura fue considerado irrelevante en los estudios hechos, pero una vez que se hizo posible monitorizar la presión y la temperatura durante los tratamientos, se pudo demostrar que el aumento de temperatura experimentado en la muestra durante la compresión tenía un efecto significativo en la inactivación microbiológica y/o enzimática observada (Farkas y col., 2000).

Por ello, desde finales de los años 90, tanto en el campo de la investigación científica como en la industria alimentaria, se reconoció la necesidad de fundamentos de ingeniería para diseñar, evaluar y optimizar el procesado de alimentos a alta presión (Hendrickx y Knorr, 2001). Fue entonces cuando se puso de manifiesto la necesidad de disponer de las propiedades termodinámicas de los alimentos a alta presión (volumen específico, capacidad calorífica, conductividad térmica, expansibilidad térmica, compresibilidad isotérmica, etc.) que permitiesen la modelización y simulación de los distintos procesos.

La mayoría de los modelos desarrollados hasta el momento para predecir la evolución de la temperatura en los alimentos durante su procesado a alta presión han empleado las propiedades termodinámicas del agua en su implementación. El agua es, normalmente, el principal constituyente de los alimentos que, a menudo se pueden describir como soluciones acuosas de proteínas, carbohidratos, lípidos, etc. Además, sus propiedades termodinámicas a alta presión son bien conocidas gracias a la labor de investigación de Bridgman (1911). Por todo ello, el agua presenta un modelo simplificado que se puede emplear como una primera aproximación para reproducir el

comportamiento termodinámico de los alimentos bajo presión. Sin embargo, esto no es más que una simplificación; ya que, en función de su composición, los alimentos pueden presentar un comportamiento bastante distinto al del agua. De ahí que la determinación experimental de las propiedades termodinámicas de alimentos en función de la temperatura y de la presión sea un campo de gran interés para muchos investigadores (Tekac y col., 1985).

A continuación, se presenta una recopilación de las principales relaciones termodinámicas implicadas en la determinación de propiedades físicas bajo presión.

### **Relaciones termodinámicas** (Aguilar, 1989)

La variación de la presión afecta al volumen del sistema, de tal manera que toda la materia sufre una disminución de su volumen tras una compresión. En magnitudes termodinámicas se puede expresar:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right) < 0 \quad \text{Ec.1. 1}$$

donde  $v$  ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ) es el volumen específico y  $p$  (MPa) es la presión.

Siendo  $f(p, v, T)$  la ecuación de estado de un fluido cualquiera, se convierte en:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT \quad \text{Ec.1. 2}$$

donde  $v$  es el volumen específico,  $p$  es la presión y  $T$  es la temperatura. La Ec. 1.2 representa la diferencia de volumen específico  $dv$  entre dos estados de equilibrio muy próximos.

Dividiendo ambos miembros por  $v$  resulta la ecuación sin dimensiones:

$$\frac{dv}{v} = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT \quad \text{Ec.1. 3}$$

---

Los dos términos del segundo miembro tienen un interés singular por su relación con los coeficientes elásticos de una sustancia. La expresión:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad \text{Ec.1. 4}$$

representa la variación relativa del volumen de un cuerpo a presión constante cuando su temperatura se incrementa en una unidad. Esta variación se denomina coeficiente de expansión térmica,  $\alpha$ , y se mide en  $\text{K}^{-1}$ . Puede ser positivo, negativo o nulo (normalmente es positivo).

Por otra parte, la expresión:

$$k_T = - \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad \text{Ec.1. 5}$$

representa la disminución relativa de volumen de un cuerpo cuando su presión se incrementa en una unidad a temperatura constante. Se denomina coeficiente de compresibilidad isotérmica,  $k_T$ , y se mide en  $\text{MPa}^{-1}$ . Como para todos los fluidos el volumen disminuye al aumentar la presión isotérmicamente, el signo menos de Ec. 1.5 le da a  $k_T$  carácter positivo.

Por analogía a la Ec. 1.5, se define el coeficiente de compresibilidad isoentrópica,  $k_S$ , que se mide también en  $\text{MPa}^{-1}$ :

$$k_S = - \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_S \quad \text{Ec.1. 6}$$

En un sistema  $p v T$  el calor específico a presión constante,  $c_p$ , se expresa del siguiente modo:

$$c_p = \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p \quad \text{Ec.1. 7}$$

donde  $\delta Q$  no puede interpretarse como la derivada de  $Q$  respecto a  $T$ ; ya que,  $Q$  es una propiedad del sistema y, por tanto,  $Q \neq f(T)$ . La notación  $\delta Q$  representa simplemente que una pequeña cantidad de calor ocasiona el cambio de temperatura  $dT$ . En general,  $c_p$  es una función de  $p$  y  $T$ . Del mismo modo, el calor específico a volumen constante,  $c_v$ , es función de  $v$  y  $T$ , es:

$$c_v = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_v \quad \text{Ec.1. 8}$$

Un proceso termodinámico exige el conocimiento de otros parámetros macroscópicos aparte de la variación de temperatura.

Las llamadas *ecuaciones TdS* (Ec. 1.9 y Ec. 1.10) expresan el calor absorbido (o cedido) por una sustancia homogénea en un proceso reversible caracterizado por las variaciones  $dT$ ,  $dp$  y  $dv$ .

$$TdS = c_p dT - T\alpha v dp \quad \text{Ec.1. 9}$$

$$TdS = c_v dT + \frac{T\alpha}{k_T} dv \quad \text{Ec.1. 10}$$

donde  $S$  (J/kgK) es la entropía,  $c_p$  (J/kgK) es el calor específico a presión constante y  $c_v$  (J/kgK) es el calor específico a volumen constante.

Si  $dS=0$ , las Ecs. 1.9 y 1.10 toman la forma:

$$c_p dT = T\alpha v dp \quad \text{Ec.1. 11}$$

$$c_v dT = \frac{-T\alpha}{k_T} dv \quad \text{Ec.1. 12}$$

y, por cociente,

$$\frac{c_p}{c_v} = -\nu k_T \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_S \quad \text{Ec.1. 13}$$

de donde resulta, teniendo en cuenta la Ec. 1.6:

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{k_T}{k_S} \quad \text{Ec.1. 14}$$

o *fórmula generalizada de Reech*. En una compresión adiabática se produce un incremento de temperatura (excepto cuando  $\alpha < 0$ ) que, a su vez, causa una expansión. Ésta compensa, en parte, la contracción ocasionada por la presión. Por tanto,  $k_S < k_T$ : la compresión de un proceso isoentrópico/adiabático es menor que la compresión de un proceso isoterma.

*La fórmula generalizada de Mayer*, válida para cualquier sustancia homogénea se puede escribir de la forma:

$$c_p - c_v = \frac{\alpha^2 T v}{k_T} \quad \text{Ec.1. 15}$$

que permite medir la diferencia  $c_p - c_v$  para cualquier sustancia de la que se conozcan  $\alpha$  y  $k_T$ , aunque la ecuación de estado sea desconocida. Como  $T$ ,  $v$  y  $k_T$  son siempre positivos,  $c_p \geq c_v$ .

Combinando las fórmulas generalizadas de Mayer (Ec. 1.15) y de Reech (Ec.1.14) puede determinarse  $c_p$ :

$$c_p = \frac{T v \alpha^2}{k_T - k_S} \quad \text{Ec.1. 16}$$

El coeficiente de compresibilidad isoentrópica,  $k_S$ , está relacionado con la velocidad del sonido,  $u$ , y con la densidad,  $\rho$ , mediante la *Ecuación de Newton-Laplace* (ver *Apéndice A*):

$$u^2 = \frac{1}{k_S \rho} \quad \text{Ec.1. 17}$$

Las compresiones y dilataciones de la onda sonora son adiabáticas y no isotermas (Daridon, 1998; Aguilar, 1985). La Ec. 1.17 está expresada en términos adiabáticos, aunque Newton (1686) en sus análisis clásicos no distinguía entre compresibilidad isotérmica e isoentrópica. La aseveración de que la propagación de las ondas sonoras era adiabática y reversible la realizó Laplace en 1816 (Darros Barbosa, 2003).

Una ecuación termodinámica de interés es la que relaciona la velocidad del sonido, con la densidad y con la expansibilidad térmica:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{u^2} + \frac{\alpha^2 T}{c_p} \quad \text{Ec.1. 18}$$

La dependencia del calor específico,  $c_p$ , con la presión,  $p$ , a temperatura constante y que puede determinarse a partir de su ecuación de estado, se expresa:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -\frac{T}{\rho} \left[ \alpha^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p \right] \quad \text{Ec.1. 19}$$

En el siguiente apartado se explican los distintos métodos utilizados en la literatura para la determinación de cada una de las propiedades termodinámicas estudiadas en este Trabajo de Tesis.

## **1.5 Métodos de medida de las propiedades termodinámicas a alta presión en líquidos**

Los métodos para la determinación experimental de las propiedades termodinámicas de una sustancia en estado líquido, en función de la presión y de la temperatura, se pueden clasificar en dos grupos: métodos directos y métodos indirectos. Los métodos directos son aquellos en los que se mide una de las variables presión, temperatura o volumen específico en función de las otras dos (por ejemplo, medida de la variación de volumen al variar la presión y/o la temperatura). Por otra parte, los métodos indirectos están basados en otras relaciones entre alguna de las propiedades del líquido (índice de refracción, permitividad, velocidad del sonido, etc.) y la presión (por ejemplo, realización de compresiones en un líquido y medición de la velocidad del sonido que está relacionada, a su vez, con el volumen específico) (Tekác y col., 1985). En general, los métodos directos son más exactos que los métodos indirectos, pero la determinación experimental directa es más complicada de llevar a cabo.

### **1.5.1 Volumen específico**

La base para conocer el volumen específico de un líquido, a alta presión y en función de la temperatura, es poder medir la diferencia de volumen que experimenta la muestra tras una compresión. De esta manera, se obtiene una tabla de valores de cambio de volumen, para distintos valores de presión y temperatura. También se puede calcular a partir de medidas de densidad.

Bridgman (1911) fue pionero en determinar experimentalmente propiedades termodinámicas del agua a alta presión (hasta 5000 MPa) y realizó un amplio trabajo en técnicas de medida del cambio del volumen a alta presión y distintas temperaturas. Para la medida del volumen específico, a temperaturas por encima de 273.16 K, introdujo el agua en una vasija de alta presión comunicada por un capilar a un reservorio de mercurio todo rodeado de medio presurizador. Una vez aplicada la presión, midió la variación de volumen experimentalmente teniendo en cuenta el menisco del mercurio del reservorio. Para medir el volumen a temperaturas por debajo de 273.16 K, utilizó



gasolina como pistón flotante, separando el medio presurizador del agua. El agua se comprimió debido a la presión que la gasolina, inmisible en agua, ejerció sobre ella. La variación de la posición del pistón de gasolina determinó la variación del volumen del agua tras la compresión, que se obtuvo con un error de  $\pm 5\%$ . Kell y col. (1965) construyeron un aparato preciso ( $\pm 0.04\%$ ) para estudiar las propiedades  $pVT$  del agua hasta el nivel máximo de 423 K de temperatura y 100 MPa de presión. Estos autores midieron la variación del volumen a partir de la medida del desplazamiento de un pistón sólido en el interior de un contenedor de muestra cilíndrico (con un tornillo micrométrico). Por otra parte, Millero y col. (1969) y Hayward (1971), con el método del pistón líquido flotante y observación visual de la posición del pistón, midieron hasta 3.4 MPa y 19 MPa respectivamente. Asada y col. (2002) determinaron el volumen específico del agua desde 253 K hasta 298 K en un intervalo de presión desde 200 MPa hasta 350 MPa con un error menor de  $\pm 0.1\%$ . Para la medida del volumen, utilizaron un “pistón líquido” de mercurio que separaba la muestra del fluido presurizador y midieron con un transformador diferencial de variable lineal (TDVL).

Pecar y col. (2003), Piñeiro y col. (2003) y López y col. (2004) determinaron el volumen específico a partir de la medida de la densidad. Utilizaron un densímetro Anton Paar con tubo U vibrante para la medida de la densidad de diferentes líquidos hasta 40 MPa, con un error de  $\pm 0.01\%$ . La vibración que experimenta el tubo U vibrante es función de la masa contenida en el tubo y; por tanto, se puede calcular su densidad.

Todas estas técnicas son complicadas de poner en funcionamiento, especialmente para realizar medidas a alta presión. Algunas de ellas sólo es posible llevarlas a cabo hasta 40 MPa (tubo U vibrante). Por otra parte, todos los métodos descritos anteriormente presentan una fuente de error: el aire que queda contenido tanto en la muestra como en el contenedor. Una manera de solucionar este problema, es trabajar con la muestra desgasificada, mientras sea posible. El aire que pueda quedar atrapado, después de desgasificar, se considera despreciable (Hayward, 1967).

### 1.5.1.1 Ecuación de estado $v(p, T)$

La construcción de la ecuación de estado  $v(p, T)$  de una sustancia líquida debe ser simple; ya que, la forma que toma la curva del cambio de volumen de un líquido tras sufrir un cambio de presión adiabático o isotérmico es muy suave, con muy poca curvatura (Figura 1.1).

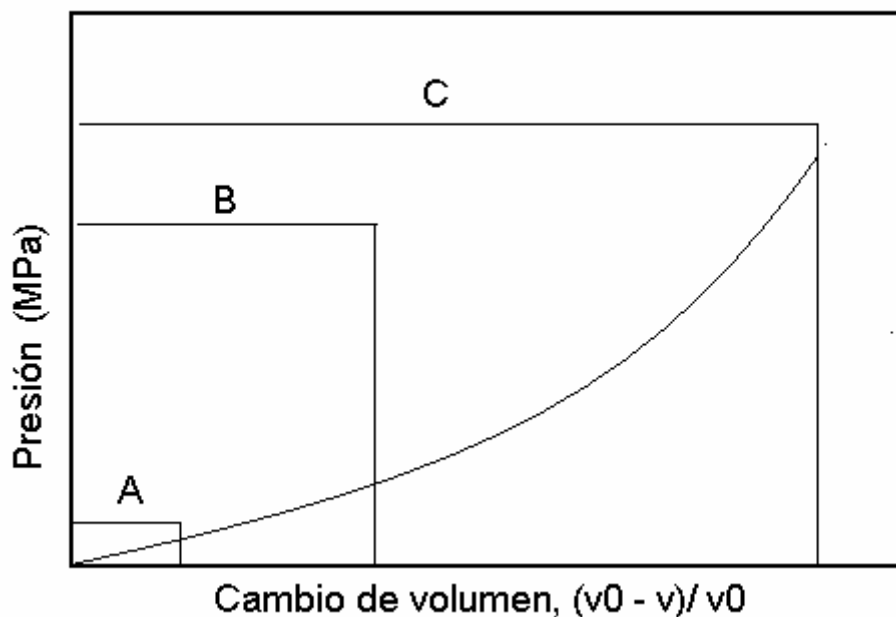


Figura 1.1 Presión frente a la variación de volumen de un líquido (Hayward, 1967)

Para bajas presiones, entre 0.1 y 1 MPa (tramo A), la curva tiene una forma lineal. A presiones mayores, entre 10 y 90 MPa (tramo B), la curva toma una forma cuadrática y para presiones más altas (tramo C), la curva se ajusta a polinomios de mayor orden (3, 4, etc.) u otro tipo de ecuación.

Hayward (1967) hizo un estudio de las distintas ecuaciones del volumen específico en función de la presión tomando como referencia la llamada “Ecuación original de Tait”.

Esta ecuación la propuso Tait en 1888 y expresa la compresibilidad de un líquido de la forma:

$$\frac{v_0 - v}{pv_0} = \frac{A}{\Pi + p} \quad \text{Ec.1. 20}$$

donde A y  $\Pi$  son constantes a determinar.

Tammann (1907) posteriormente corrigió esta ecuación cambiando el primer término por un coeficiente diferencial, y obtuvo la ecuación llamada “*Ecuación de Tait-Tammann*”:

$$-\frac{dV}{dp} = \frac{A}{\Pi + p} \quad \text{Ec.1. 21}$$

Tammann (1907) integró esta ecuación y obtuvo la siguiente expresión del volumen específico:

$$v(p) = v_0 \left[ 1 - A \ln \left( \frac{F + p}{F} \right) \right] \quad \text{Ec.1. 22}$$

donde A y F son constantes.

Esta ecuación es válida para calcular el volumen específico en función de la presión a temperatura constante.

Hartmann y col. (1985), Asada y col. (2002), Piñeiro y col. (2003), López y col. (2004) y Aparicio y col. (2007) emplearon la “*Ecuación de Tait-Tammann modificada*” para considerar la dependencia del volumen con la temperatura:

$$v(p, T) = v_0(T) \left[ 1 - C \ln \left( \frac{F(T) + p}{F(T) + p_0} \right) \right] \quad \text{Ec.1. 23}$$

donde  $F(T)$  es una función de la temperatura que puede ser desde un polinomio (López y col., 2004) hasta una exponencial (Aparicio y col., 2007). Por otra parte, C es una constante que se asume como independiente de la temperatura.

La ecuación de Tait (Ec. 1.20) tiene una complicación en su cálculo matemático debido a la forma hiperbólica de la función. Se puede elegir una vía más fácil si se utiliza como ecuación de compresibilidad la denominada “*Ecuación lineal del módulo de compresibilidad secante*”. Esta ecuación es la inversa de la ecuación de Tait y tiene

la ventaja de que la hipérbola pasa a ser una recta, lo que implica un cálculo mucho más sencillo. El módulo de compresibilidad secante,  $B$ , se define como:

$$B = \frac{v_0 p}{v_0 - v} \quad \text{Ec.1. 24}$$

Reordenando la Ec.1.24 se obtiene el volumen específico en función de la presión:

$$v(p) = v_0 \cdot \frac{B - (p - p_0)}{B} \quad \text{Ec.1. 25}$$

De la misma manera que con la Ecuación de Tait-Tammann (Ec.1.23), varios autores (Song y col., 1993; Pecar y col., 2003; Guignon y col., 2009) introdujeron tanto en el volumen específico a presión atmosférica,  $v_0(T)$ , como en el módulo de compresibilidad secante,  $B(p, T)$ , una dependencia con la temperatura.

## 1.5.2 Velocidad del sonido

Los ultrasonidos son ondas acústicas y; por tanto, de tipo mecánico, que se propagan por todos los materiales mediante el movimiento armónico de sus moléculas. Su frecuencia de vibración está por encima de la frecuencia de las ondas audibles (< 20 kHz). La utilización de ultrasonidos para caracterizar un medio es de gran interés debido a que son ensayos no invasivos, de tal manera que no alteran la muestra.

La medida de la velocidad del sonido es un método habitual utilizado para la caracterización de líquidos (Eggers y col., 1996); ya que, esta magnitud está íntimamente asociada a importantes propiedades termodinámicas de los líquidos como son el calor específico,  $c_p$ , el coeficiente de expansión térmica,  $\alpha$ , o el coeficiente de compresibilidad isoentrópica,  $k_S$ .

La determinación experimental de la velocidad del sonido en el agua ha sido el principal estudio realizado en líquidos por numerosos autores, tanto a presión atmosférica (Del Grosso y col., 1972) como a alta presión (Wilson, 1959; Petitet y col., 1983).

---

Una de las técnicas experimentales más empleadas para la medida de  $u$  a alta presión es el empleo de resonadores o interferómetros (Del Grosso y col., 1972; McClements, 2000; Sankarappa, 2005). El interferómetro, bien de longitud fija o variable, mide la dependencia entre la frecuencia y las propiedades ultrasónicas de líquidos.

Sin embargo, la técnica de pulsos es la más adecuada para hacer medidas de la velocidad del sonido a alta presión. La medida de la velocidad del sonido se realiza a partir de la aplicación de un pulso ultrasónico en el medio líquido. Midiendo el tiempo,  $t$  (s), que tarda la onda en recorrer una distancia,  $d$  (m), se calcula la velocidad:

$$u = \frac{d}{t} \qquad \text{Ec.1. 26}$$

Se puede medir a partir de dos técnicas (McClements, 2000) empleando piezoeléctricos (material que transforma un efecto eléctrico en un efecto mecánico y viceversa):

- I. La técnica de pulso-eco (Figura 1.2 I): un generador de pulsos eléctricos transmite un pulso a un piezoeléctrico que actúa como emisor (E). La onda mecánica atraviesa la muestra hasta llegar a un reflector (RF), que se encuentra a la distancia  $d$  donde se refleja y finalmente es detectada en el piezoeléctrico inicial, que también actúa como receptor (R). El pulso recorre; por tanto, una distancia  $2d$  ( $u = \frac{2d}{t}$ ). Davis y col. (1967), McClements y col. (1988), Tardajos y col. (1986), Sun y col. (1991) y Piñeiro y col. (2003) son algunos de los autores que han empleado esta técnica para medir  $u$  en líquidos a alta presión.
- II. La técnica de transmisión (Figura 1.2 II): el piezoeléctrico emisor (E) transmite un pulso ultrasónico que atraviesa la muestra y es detectado por un piezoeléctrico receptor (R), colocado a una distancia  $d$ . El pulso recorre; por tanto, una distancia  $d$  ( $u = \frac{d}{t}$ ). Esta técnica ha sido utilizada para medir  $u$  en líquidos tanto a presión atmosférica (Javanaud, 1988; Mizrach, 2000; Aparicio y col., 2008, 2009 entre otros) como a alta presión (Dadiron y col., 1998; Dutour y col., 2001 entre otros).

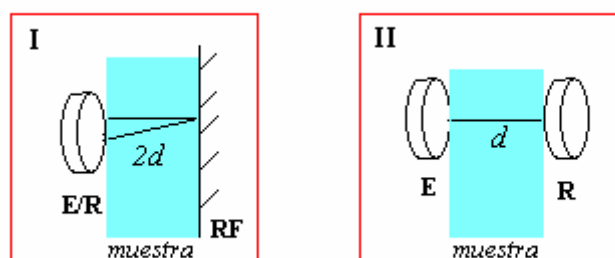


Figura 1. 2 Técnicas de medida de la velocidad del sonido mediante pulsos. I) Técnica pulso-eco; II) Técnica de transmisión

### 1.5.3 Calor específico a presión constante

El calor específico de una sustancia se puede medir tanto de manera directa, empleando diferentes sistemas calorimétricos, como mediante métodos indirectos.

Entre los métodos directos, la calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una de las técnicas más empleadas. La muestra y el material de referencia poseen elementos calefactores separados. Cuando se producen efectos térmicos en la muestra, la potencia de los calefactores se modifica electrónicamente de tal modo que los dos materiales (muestra y referencia) se mantienen a la misma temperatura. El análisis de flujo de calor registrado en la muestra permite deducir parámetros termodinámicos como es el calor específico a presión constante. Bessieres y col. (2000, 2007) utilizaron un calorímetro mixto Seratam C80 con una sensibilidad de  $10\mu\text{W}$  para medir el  $c_p$  del n-tridecano líquido (las células de este calorímetro fueron desarrolladas de manera que pudieran trabajar hasta 100 MPa). Zhu y col. (2006) utilizaron un DSC a alta presión (hasta 250 MPa) para evaluar y comparar el comportamiento de la transición de fase del agua y su dependencia con la presión en distintos alimentos.

Por otra parte, el método indirecto de Davis-Gordon (Davis y col., 1967) permite obtener el calor específico de una sustancia a partir de la velocidad del sonido. Para ello, es necesario resolver el sistema formado por las ecuaciones Ec.1.18 y Ec.1.19 mediante un método iterativo. Petitet y col. (1983) emplearon este método para determinar el  $c_p$  del agua en el intervalo de temperatura desde 251.15 K hasta 293.15 K y para presiones de 0.1 MPa hasta 350 MPa. Sun y col. (1988 a, b) determinaron, también con este método, el  $c_p$  del metanol y del etanol entre 273.15 K y 333.15 K y hasta 280 MPa.

Daridon y col. (1998), por otra parte, determinaron el  $c_p$  de hidrocarburos hasta 100 MPa.

#### **1.5.4 Conductividad térmica**

La conductividad térmica en los alimentos depende principalmente de su composición pero, también, depende de otros factores, como: la porosidad del material, el contenido en aire, la forma en la que están distribuidos los distintos componentes o la homogeneidad. El sistema más empleado para la determinación experimental de la conductividad térmica en alimentos es la sonda de hilo caliente.

La teoría que subyace en este método de medida está basada en las soluciones de la ecuación de calor de conducción para fuentes de calor lineales (Haarman, 1971). El caso más simple resuelve, en estado estacionario, el flujo de calor que pasa a través de una muestra infinita debido a una fuente de calor lineal, de diámetro infinitesimal y de longitud infinita. La muestra debe de estar en equilibrio térmico al inicio del experimento. Debido al flujo de calor, la temperatura de la sonda aumenta, y se mide en un espacio corto de tiempo. Hay que tener en cuenta que los valores de temperatura que se registran en los últimos segundos son los que corresponden realmente al calentamiento de la muestra; los primeros valores del aumento de temperatura corresponden al calentamiento propio de la sonda debido al flujo de calor. Considerando una conductividad térmica uniforme; es decir, independiente de la posición y de la temperatura, y sin fuentes de calor (no hay calor generado por la muestra), la ecuación del calor se reduce a (Necati, 1979):

$$\nabla^2 T = \frac{1}{dif} \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Ec.1. 27}$$

El operador laplaciano en coordenadas cilíndricas, donde la temperatura varía en dirección radial, se define como:

$$\nabla^2 T = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad \text{Ec.1. 28}$$

y la difusividad térmica,  $dif$ , como:

$$dif = \frac{k}{\rho c_p} \quad \text{Ec.1. 29}$$

El lado izquierdo de la Ec. 1.27 representa la ganancia de calor de la muestra por conducción y el lado derecho de la Ec.1.27 representa la tasa de variación de la temperatura con el tiempo en la muestra.

Finalmente, la Ec. 1.27 queda de la siguiente forma:

$$\frac{1}{dif} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad \text{Ec.1. 30}$$

en donde  $T$  depende de la distancia radial  $r$ (m) y del tiempo  $t$ (s).

La solución de la Ec.1.30 de una fuente de calor lineal continua para tiempos largos es:

$$\Delta T = \frac{q}{4\pi k} \ln \frac{t_2}{t_1} \quad \text{Ec.1. 31}$$

donde,  $\Delta T$  es el aumento de temperatura del hilo,  $q$  es el calor producido en el hilo por unidad de longitud,  $k$  es la conductividad térmica del medio y  $t_1$  y  $t_2$  son los tiempos inicial y final del flujo de calor que atraviesa la muestra, debido a la fuente de calor lineal.

A partir de la Ec.1.31 sólo con conocer los tiempos inicial y final y las temperaturas en estos instantes se puede obtener la conductividad térmica.

Reordenando la Ec.1.31 la conductividad térmica se calcula a partir de:

$$k = \frac{VI}{4\pi L(dT/d \ln t)} \quad \text{Ec.1. 32}$$

donde  $V$  (V) es el voltaje,  $I$  (A) es la corriente,  $L$ (m) es la longitud de la sonda,  $T$  (K) es la temperatura y  $t$  (s) es el tiempo.

Para que se cumplan las condiciones teóricas descritas anteriormente debe de haber una relación mínima entre la longitud ( $L$ ) y el diámetro ( $\Phi$ ) de la sonda de



conductividad térmica ( $L/\Phi > 30-100$ ), que garantice que la conducción axial de la sonda es despreciable (Haarman, 1971; Sweat y col., 1974). Además, el tamaño de la muestra debe de ser lo suficientemente grande como para que el aumento de temperatura en los bordes pueda considerarse también despreciable. La conductividad térmica puede verse afectada además por la humedad y el contacto de la resistencia entre la sonda y la muestra (Haarman, 1971).

Otra desventaja de este método es que no se puede utilizar para sustancias líquidas no viscosas debido a las corrientes de convección que se generan alrededor de la sonda. Además, la conductividad térmica solo se mide en dirección radial a la sonda.

Zhu y col. (2007) desarrollaron una sonda de este estilo para determinar la conductividad térmica de alimentos hasta 350 MPa. Por otra parte, Werner y col. (2007) determinaron la conductividad térmica de soluciones acuosas de azúcar hasta 400 MPa utilizando también una sonda similar.

## **1.6 Simulación del procesado de alimentos a alta presión**

Tal y como se ha mencionado anteriormente, cuando se lleva a cabo el tratamiento de un alimento a alta presión, ésta no es la única magnitud termodinámica que se pone en juego. De acuerdo con el Principio de Pascal, la presión se propaga instantánea y uniformemente a través del fluido contenido en la vasija independientemente del tamaño, forma o composición de la muestra tratada. Sin embargo, al mismo tiempo, se genera una transmisión simultánea y acoplada de energía, de masa y de momento en todo el sistema de alta presión (vasija más entorno), que juega un papel determinante en la eficacia del proceso (Otero y col., 2007).

La muestra y el fluido presurizador normalmente tienen distinta naturaleza y distintas propiedades termodinámicas, por lo que los cambios de temperatura durante la presurización son distintos en ambas sustancias. Después de la compresión, en la etapa en la que se mantiene el producto bajo presión constante, se produce un intercambio de calor entre las paredes de la vasija de alta presión, el medio presurizador, el contenedor de muestra y la propia muestra, dando lugar a una distribución de temperatura dependiente del tiempo. La transferencia de calor se realiza tanto por conducción (debido al intercambio de energía desde la región de mayor a la de menor temperatura por el movimiento cinético de las moléculas) como por convección libre (debido al movimiento del fluido ocasionado por las diferencias de densidad que causan los gradientes de temperatura en el mismo (Aguilar, 1985)). Evidentemente, la convección libre tiene lugar sólo en el fluido presurizador y en la muestra si ésta es un fluido. Dado que la temperatura de un fluido está influenciada por el movimiento de éste, la determinación de la distribución de temperatura y de la transferencia de calor por convección es un tema complicado en la mayoría de los casos prácticos. Mientras que las leyes que gobiernan la conducción térmica sin cambio de fase pueden tratarse analíticamente en términos matemáticos concisos, el proceso de convección es mucho más complejo, pues hay que acoplar las leyes de la conducción con las del movimiento del fluido.

La Ecuación de calor de Fourier incluyendo sendos mecanismos de conducción y convección es:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \cdot \nabla T) + \rho c_p \mathbf{u}_f \cdot \nabla T = Q_p \quad \text{Ec.1. 33}$$

donde  $Q_p$  (W/m<sup>3</sup>) representa la generación /reducción de calor.

Hartmann (2002), Hartmann y col. (2002, 2003), Hartmann y col. (2003, 2004) y Otero y col. (2007) realizaron simulaciones numéricas para procesos a alta presión en fluidos. Para ello, consideraron la convección libre (Ec. 1.33), a través de las ecuaciones de Navier-Stokes que describen el movimiento de un fluido: la ecuación de conservación de la cantidad de movimiento (Ec.1.34) y la ecuación de conservación de la masa (Ec.1.35).

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}_f}{\partial t} - \nabla \cdot \eta (\nabla \mathbf{u}_f + (\nabla \mathbf{u}_f)^T) + \rho (\mathbf{u}_f \cdot \nabla) \mathbf{u}_f + \nabla p = \mathbf{g} \quad \text{Ec.1. 34}$$

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}_f) = 0 \quad \text{Ec.1. 35}$$

donde  $\mathbf{u}_f$  (m/s) es el vector velocidad,  $\eta$  (Pa·s) es la viscosidad dinámica y  $\mathbf{g}$  (m/s<sup>2</sup>) es el vector gravedad.

De esta manera, obtuvieron excelentes resultados al comparar con los datos experimentales de presión y temperatura.

Sin embargo, la resolución de las ecuaciones anteriores implica un conocimiento de las propiedades termofísicas de las distintas sustancias implicadas bajo presión. Dado que, como se comentó anteriormente, éstas no son conocidas para casi la totalidad de los alimentos, Otero y col. (2009) adaptaron un conjunto de modelos genéricos capaces de predecir propiedades termodinámicas de alimentos a presión atmosférica a partir de su composición (proteínas, grasas, carbohidratos, fibras y cenizas), para trabajar a cualquier presión.

Para calcular la densidad y el calor específico de los alimentos a alta presión estos autores propusieron modelos aditivos ponderados que consideran que la densidad y el calor específico de los distintos componentes de los alimentos se conservan cuando se mezclan éstos.

En cuanto a la conductividad térmica, ésta es la propiedad más difícil de describir y predecir. Depende de la composición del alimento y de las condiciones de presión y de temperatura al igual que las demás propiedades, pero además también

depende de la estructura del producto, de la existencia de aire en la muestra o del gradiente de temperatura. En condiciones atmosféricas, existen numerosos modelos para predecir la conductividad térmica (Tarnawski, 2005; Carson, 2006) que se clasifican en: modelos rígidos, los cuales son los más simples porque sólo consideran la fracción de volumen de cada componente (agua y materia seca) y su correspondiente conductividad térmica intrínseca y modelos flexibles los cuales incluyen parámetros extra que informan de su estructura interna.

Dentro de los modelos rígidos, los más populares son el modelo en serie y el modelo en paralelo los cuales asumen configuraciones en serie o en paralelo de los  $i$  componentes del sistema (agua líquida, proteínas, grasas, carbohidratos, fibra y cenizas) en la dirección del flujo de calor. Estos dos modelos definen el límite inferior y superior de la conductividad térmica de un alimento dado (el valor real debe estar entre estos límites).

Otro modelo rígido es el “modelo de media geométrica”, que no está basado en conceptos físicos, pero sus predicciones se encuentran entre los límites de los dos modelos descritos anteriormente. Otero y col. (2009) proponen el uso de este último modelo debido a su simplicidad para utilizar en alimentos.

## **Bibliografía**

- Aguilar Peris, J. (1989).** Curso de Termodinámica. Alambra Longman, S. A.
- Aparicio, C., Guignon, B., Rodríguez-Antón, L. M. and Sanz, P. D. (2007).** Determination of rapeseed methyl ester oil volumetric properties in high pressure (0.1 to 350 MPa). *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Vol. 89 1, 13-19.
- Aparicio, C., Otero, L., Guignon, B., A.D. Molina-García and Sanz, P.D. (2008).** Ice content and temperature determination from ultrasonic measurements in partially frozen foods. *Journal of Food Engineering* 88 pp. 272–279.
- Aparicio, C., Resa, P., Elvira, L., Molina-GarcíaA. D. and Sanz, P. D. (2009).** Assessment of starch gelatinization by ultrasonic and calorimetric techniques. *Journal of Food Engineering* 94, 295-299.
- Asada, S., Sotani, T., Arabas, J., Kubota, H., Matsuo, S. and Tanaka, Y. (2002).** Density of water at subzero temperature under high pressure: measurements and correlation. *Journal of Physics: Condensed Matter*. Vol 14 pp. 11447-11452.
- Asaka, M., Aoyama, Y., Ritsuko, N. and Hayashi, R. (1993)** Purification of a latent form of polyphenoloxidase from la France pear fruit and its pressure activation. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 58, 1486-1490.
- Baars, A., Kulisiewicz, L., Gebhardt, R., Doster, W. and Delgado, A. 2006.** Viscosity and aggregation of  $\beta$ -Lactoglobulin under high pressure. In *Proceedings of the 4th Internacional Symposium on food Rheology and Structure*, Zurcú, Switzerland, 263-267.
- Bessières D., Saint-Guirons, H. and Daridon J.L. (2000).** High pressure measurement of n-dodecane heat capacity up to 100 MPa. Calculation from equations of state. *High Pressure Research*. Vol. 18, Issue 1-6. pp 279-284.
- Bessières D. and Plantier F. (2007).** Thermodynamic consistency between calorimetric acoustic and volumetric measurements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 89 (2007) 1, 81–85.
- Brennan, G. J. (2006).** Manual del procesamiento de los alimentos. Wiley-VCH, Alemania, Edición en lengua española Editorial Acribia, S. A., Zaragoza, España.

- 
- Bridgman, P. W. (1911).** Water in the liquid and five solid forms, under pressure. Proc. Amer. Acad. Arts Sci. Vol. 47 pp. 441-558.
- Bridgman, P. W. (1914).** The coagulation of albumen by pressure. J. Biol. Chem., 19: 511-512.
- Buckow, R., Heinz, V. and Knorr, D. (2005).** Effect of high hydrostatic pressure temperature combinations on the activity of  $\beta$ -glucanase from barley malt. Journal of the Institute of Brewing 111 (3), 282-289.
- Carson, J. K., Lovatt, S. J., Tanner, D. J. and Cleland, A. C. (2006).** Predicting the effective thermal conductivity of unfrozen, porous food. *Journal of Food Engineering*, 75: 297-307.
- Daridon, J. L., Lagrabette, A. and Lagourette, B. (1998).** Speed of sound, density, and compressibilities of heavy synthetic cuts from ultrasonic measurements under pressure. J. Chem. Thermodynamics, 30, 607-623.
- Darros Barbosa, R. (2003).** High pressure and temperature dependence of thermodynamic properties of model food solutions obtained from in situ ultrasonic measurements. Tesis Doctoral (Universidad de Florida, USA).
- Davis, L. A. and Gordon, R. B. (1967).** Compression of mercury at high pressure. The journal of chemical physics, 46 (7), pp. 2650-2880
- Del Grosso V. A. and Mader C. W. (1972).** Speed of sound in Pure Water. The Journal of the Acoustical Society of America. Vol. 52 No. 5, 1442-1446
- Dutour, S., Lagourette, B. and Daridon, J. L. (2001).** High-pressure speed of sound and compressibilities in heavy normal hydrocarbons : n-C<sub>23</sub>H<sub>48</sub> and n-C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>. J. Chem. Thermodynamics, 33, 765-774.
- Eggers F. and Kaatze U. (1996).** Broad-band ultrasonic measurement techniques for liquids. Meas. Sci. Technol. 7 1-19.
- Farkas, D. F. and Hoover, D. G. (2000).** High pressure processing. Kinetics of microbial inactivation for alternative food processing technologies. Journal of Food Science, 65 (4), 47-64.
- Guignon, B., Aparicio, C., Otero, L. and Sanz P.D. (2009).** Volumetric properties of sunflower and olive oils at temperature between 15 and 55°C under pressure up to 350 MPa. High Pressure Research. Vol. 29, No. 1 38-45.
- Haarman, J.W. (1971).** A contribution to the theory of the transient hot-wire method. Physica 52 605-619.
-

---

**Hartmann, B. and Haque, M. A. (1985).** Equation of state for polymer liquids. *Journal of applied polymer science*. Vol. 30, 1553-1563.

**Hartmann, Ch. (2002).** Numerical simulation of thermodynamic and fluid-dynamic processes during the high-pressure-induced treatment of fluid food systems. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 3, 11-18.

**Hartmann Ch., and Delgado, A. (2002).** Numerical simulation of convective and diffusive transport effects on a high-pressure-induced inactivation process. *Biotechnology and Bioengineering*, 79(1), 94-104.

**Hartmann Ch., and Delgado, A., (2003).** The influence of transport phenomena during high-pressure processing of packed food on the uniformity of enzyme inactivation. *Biotechnology and Bioengineering*, 82 (6), 725-735.

**Hartmann Ch., Delgado, A. and Szymczyk, J. (2003).** Convective and diffusive transport effects in a high pressure induced inactivation process of packed food. *Journal of Food Engineering*, 59, 33-44.

**Hartmann, C., Schuhholtz, J. P., Kitsubun, P., Chapleau, N., Le Bail, A. and Delgado, A. (2004).** Experimental and numerical analysis of the thermofluidynamics in a high-pressure autoclave. *Innovative food science and Emerging Technologies* 5 (4), 399-411.

**Harvey, A.H, Peskin, A. P. and Klein, S. A. (1996).** NIST/ASME Standard Reference Database 10. Version 2.2. Boulder, Colo. :National Institute of Standards and Technology.

**Hayashi, R. (1989).** Application of high pressure to food processing and preservation: philosophy and development. *In Engineering and Food*. Vol. 2. Elsevier Applied Science, England. 815-826.

**Hayward, A. T. J. (1967).** Compressibility equations for liquids: a comparative study. *Brit. J. Appl. Phys.* Vol. 18 pp. 965-977.

**Hayward, A. T. J. (1971).** Precise determination of the isothermal compressibility of mercury at 20°C and 192 bar. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 4 pp. 951-955.

**Heinitz, M.L. and Johnson, J.M. (1998).** The incidence of *Listeria* spp., *Salmonella* spp. and *Clostridium botulinum* in smoked fish and shellfish. *Journal Food Protection*, 61: 318- 323.

**Hendrickx, M. and Knorr D. (2001).** Ultra high Pressure Treatments of foods. Kluber Academic/Plenium Publishers. New York.

- 
- Hendrickx, M., Ludikhuyze, L., Van den Broek, I. and Weemans, C. (1998).** Effects of high pressure on food quality related enzymes. *Trends Food Science Technol.*, 9, 197-203.
- Heremans, K. and Smeller, L. (1998).** Protein structure and dynamics at high pressure. *Biochimica et BioBiophysica Acta. (BBA)-Protein Structure and Molecular Enzymology* 1386 (2), 353-370.
- Hite, B. H. (1899).** The effect of pressure on the preservation of milk. *West Virginia Univ. Agr. Expt. Sta, Morgantown. Bull.* 58: 15.
- Javanaud, C. (1988).** Applications of ultrasound to food systems. Review. *Ultrasonics* 26, 117-123.
- Kell, G. S. and Whalley, E (1965).** The PVT properties of water. *Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 258 No. 1094 pp.565-614.
- López, E. R., Lugo, L., Comuñas, M. J. P., García, J. and Fernández, J. (2004).** Liquid Density Measurements of Diethylene Glycol Monoalkyl Ethers as a Function of Temperature and Pressure. *J. Chem. Data*, 49, 376-379.
- McClements D. J. (2000).** Ultrasonic Measurements in Particle Size Analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. (ed. R.A. Meyers). John Wiley and Sons, Chichester, England
- McClements D.J. and Povey, M.J.W. (1988).** Ultrasonic velocity measurements in some liquid triglycerides and vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **65**, 1787.
- Millero, F. J., Curry, R. W. and Drost-Hansen, W. (1969).** Isothermal compressibility of water at various temperatures *J. Chem. Eng. Data*, 14:422-425.
- Mizrach, A. (2000).** Determination of avocado and mango fruit properties by ultrasonic technique. *Ultrasonics* 38, 717-722.
- Morata, A. (2009).** Nuevas tecnologías de conservación de alimentos. A. Madrid Vicente Ediciones. Presiones hidrostáticas elevadas, pp 9-21.
- Mozhaev, V.V, Heremans, K., Frank, J., Masson, P., and Balny, C. (1996).** High pressure effects on protein structure and function. *Proteins: structure, function, and genetics* 24, 81-91.
- National Institute of Standards and Technologies (NIST)**, <http://webbook.nist.gov> . 2008 USA.
- Necati Özisik M. 1979.** Transferencia de calor. McGrawHill
-



- 
- Otero, L., Ramos, A.M., de Elvira, C. and Sanz, P. D. (2007).** A model to design high-pressure processes towards an uniform temperature distribution. *Journal of Food Engineering* 78, pp. 1463-1470.
- Otero, L., Guignon, B., Aparicio, C. and Sanz, P.D. (2009).** Modeling thermophysical properties of food under high pressure. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. (En Imprenta).
- Pao, S., Petracek, P.D., and Ismail, M.A. (1997).** Advances in preparing peeled fresh-cut citrus, *Food Technology International Europe*, 39-40:42.
- Patazca, E., Koutchma, T. and Balasubramaniam, V. M. (2007).** Quasi-adiabatic temperature increase during high pressure processing of selected foods. *J.Food Eng.* 80(1):199-205.
- Pecar, D. and Dolecek, V., (2003).** Isothermal compressibilities and isobaric expansibilities of pentane, hexane, heptane and their binary and ternary mixtures from density measurements. *Fluid Phase Equilibria* 211 pp. 109-127.
- Petit J. P., Tufeu R. and Le Neindre B. (1983).** Determination of the Thermodynamic Properties of Water from measurements of the speed of sound in the temperature range 251.15-293.15 K and pressure range 0.1-350 MPa. *International Journal of Thermophysics*, vol. 4 No. 1.
- Picart, L., Dumay, E., Guiraud, J-P., and Cheftel, J.C. (2004).** Microbial inactivation by pressure-shift freezing: effects on smoked salmon mince inoculated with *Pseudomonas fluorescens*, *Micrococcus luteus* and *Listeria innocua*. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 37 (2): 227-238.
- Piñero, M. M., Bessiéres, J. L. Legido, and Saint-Guirons, H. (2003).** P $\rho$ T Measurements of Nonafluorobutyl Methyl Ether and Nonafluorobutyl Ethyl Ether between 283.15 and 232.15 K at Pressures up to 40 MPa. *International Journal of Thermophysics*, vol. 24: 1265-1279
- Rauh, C., Baars, A. and Delgado, A. (2009).** Uniformity of enzyme inactivation in a short-time high-pressure process. *Journal of food Engineering*. Vol. 91, 154-163.
- Saldo, J. (2002).** Cambios en las características de un queso de cabra sometido a alta presión hidrostática. Aceleración de la maduración. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. (Barcelona).
-

- Sankarappa, T., Prashant Kumari, M. and Ahmad, A. (2005).** Ultrasound velocity and density studies in some refined and unrefined edible oils. *Physics and Chemistry of Liquids*. Vol.43, pp. 507-514.
- Serrano, J. (2003).** Efecto de altas presiones en la microestructura de quesos, Aplicación en el rallado de queso Cheddar para uso comercial. MSc dissertation, Quertaro, Qro., México, Oregon State Univ.
- Song, Y., Caswell, B. and Mason, E. A. (1993).** Equation of state of compressed liquids: Statical-mechanical basis. *Fluid Phase Equilibria*, 88. 25-34.
- Sun, T. F., Ten Seldam, C. A., Kortbeek, P. J., Trappeniers N. J. Y and Biswas, N. (1988a)** Acoustic and Thermodynamic Properties of Ethanol from 273.15 to 333.15 K and up to 280 MPa. *Phys. Chem.. Liq.*, Vol. 18, pp 107-116.
- Sun, T. F., Biswas, N., Trappeniers N. J. Y. and Ten Seldam, C. A. (1988b)** Acoustic and Thermodynamic Properties of Methanol from 273 to 333 K and up to 280 MPa. *J. chem.. eng. Data*, Vol. 33, pp 395-398.
- Sun, T. F., Schouten, J. A. and Biswas, S. N. (1991).** Determination of the Thermodynamics Properties of Liquid Ethanol from 193 to 263 K and up to 280 Mpa from Speed-of-Sound Measurements. *International Journal of Thermophysics*, Vol. 12, No. 2.
- Sweat, V.E. and Haugh, C. G. (1974).** A Thermal Conductivity Probe for Small Food Samples. *Transactions of the ASAE*.
- Sweat, V. E. (1986).** Thermal properties of foods. *Engineering Properties of foods*. M. A. Rao y S. S.H Rizvi. Marcel Dekker, Inc., New York. Pp. 49-87.
- Tardajos, G., Diaz Peña M. and Aicart E. (1986).** Speed of sound in pure liquids by a pulse-echo-overlap method. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Vol. 18, Issue 7, July 683-689.
- Tarnawski, V. R., Cleland, D. J., Corasaniti, S., Gori, F., and Mascheroni, R. H. (2005).** Extension of soil thermal conductivity models to frozen meats with low and high fat content. *International Journal of Refrigeration*, 28: 840-850.
- Tekac, V., Cibulka, I. and Holub, R. (1985).** PVT Properties of liquids and liquid mixtures: a review of the experimental method and the literature data. *Fluid Phase Equilibria*, 198, pp. 33-149.

---

**Torres, J.A. and Velazquez, G. (2005).** Commercial opportunities and research challenges in the high pressure processing of foods. *Journal of Food Engineering*, 67(1-2): 95-112.

**Wagner, W., Pruss, A. (2002)** IAPWS Formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 31(2) 387-535.

**Werner, M., Baars, A., Werner, F. and Edger, C. (2007).** Thermal conductivity of aqueous sugar solutions under high pressure. *Int. J. Thermophys.* 28, pp. 1161-1180.

**Wilson W. D. (1959).** Speed of sound in distilled water as a function of temperature and pressure. *The Journal of the Acoustical Society of America*. Vol. 31 No.8 1067-1072.

**Zhu, S., Le Bail, A. and Ramaswamy, H.S. (2006).** High-pressure differential scanning calorimetry: comparison of pressure-dependent phase transition in food materials. *Journal of Food Engineering* 75 (2006) 215-222.

**Zhu, S. Ramaswamy, H. S., Marcotte, M., Chen, C., Shao, Y. and Le Bail, A. (2007).** Evaluation of Thermal Properties of Food Materials at High Pressures Using a Dual-Needle Line-Heat-Source Method. *Vol.72, 2, E49-E56.*

---

## **Capítulo 2**

### **Material y Métodos**

---

## **2.1 Diseño, construcción y puesta a punto de células de medida de propiedades termodinámicas**

En este trabajo de Tesis se han diseñado, desarrollado y construido dos células que permiten la determinación de distintas propiedades termodinámicas de líquidos a alta presión: una célula para la medida de propiedades volumétricas y una célula para la medida de la velocidad del sonido. Ambas van alojadas en sendos cabezales, que se acoplan, uno u otro, en un equipo de alta presión de laboratorio, según la medida deseada. El diseño de las células de medida viene, por tanto, condicionado por las especiales características del equipo de alta presión que se describe a continuación.

### **2.1.1 Equipo de alta presión de laboratorio.**

#### **Descripción general**

Este equipo es un prototipo a escala de laboratorio, diseñado para determinar propiedades termodinámicas en líquidos. Ha sido fabricado en el Instituto de Física de Altas Presiones de la Academia Polaca de Ciencias, Varsovia (Polonia). Está compuesto por una vasija de alta presión, un equipo de bombeo, una unidad de control y un equipo de termostatación. El equipo se complementa además con un sistema de adquisición de datos conectado a un ordenador personal (Figura 2.1).

Para los tratamientos, la muestra se coloca en la vasija y se somete a la presión generada por el equipo de bombeo. La unidad de control permite fijar las velocidades de compresión y la presión de trabajo. En cuanto al control de la temperatura, éste se consigue mediante la inmersión de la vasija en un tanque conectado a un baño termostático. El equipo cuenta además, tal y como se describe a continuación, con dos sensores de temperatura y uno de presión, cuyas medidas se registran cada 0.5 s con el sistema de adquisición de datos. Los valores recogidos se guardan en un ordenador personal para su posterior análisis.

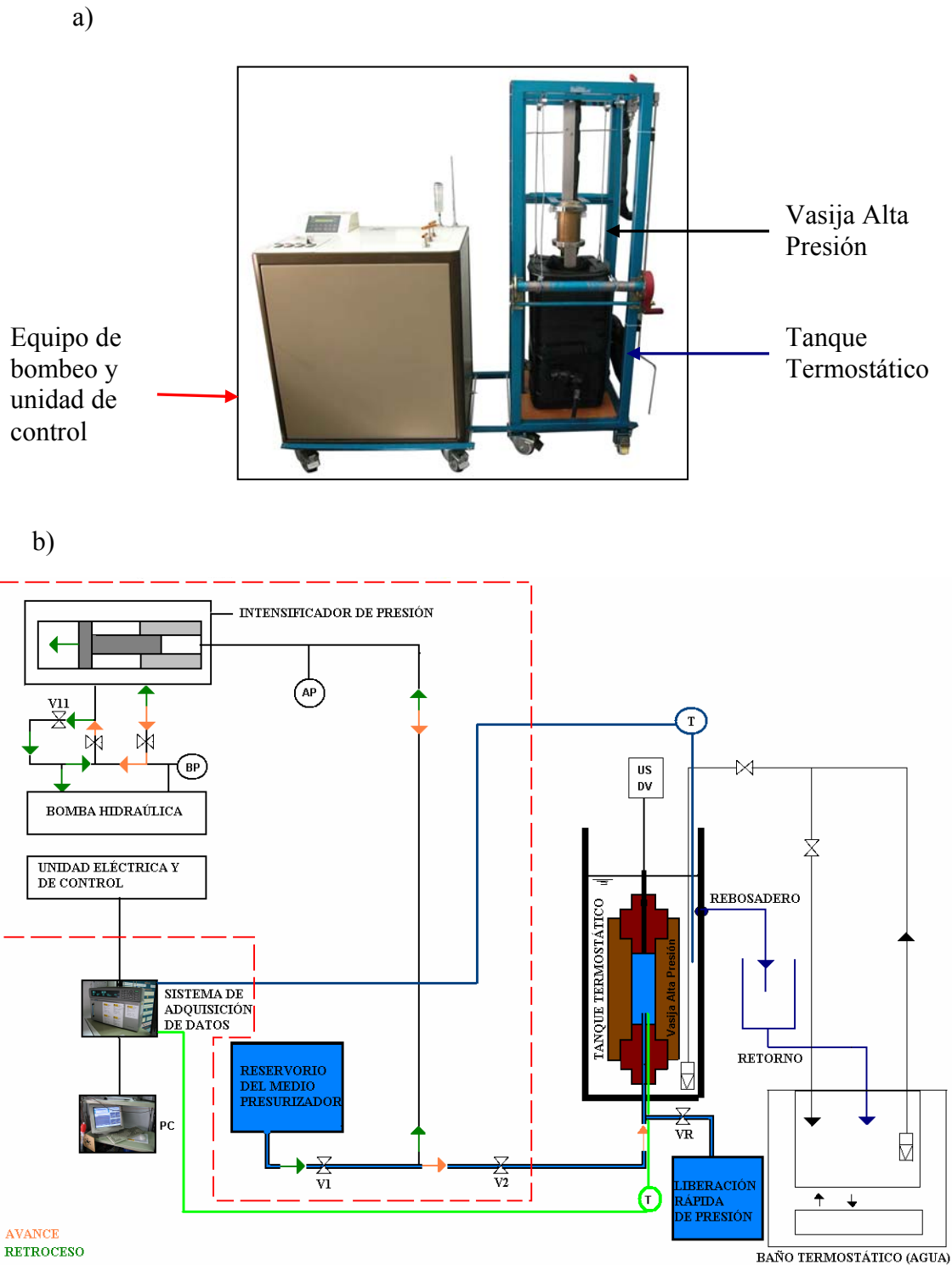
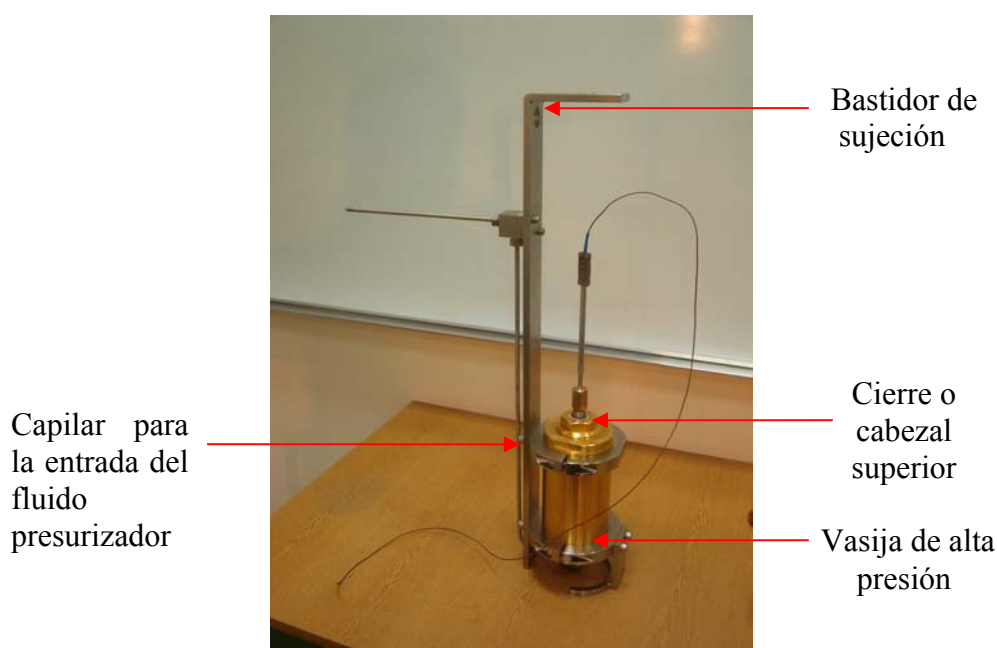


Figura 2.1 (a) Fotografía del equipo de alta presión a escala de laboratorio. (b) Esquema de instalación del equipo de alta presión a escala de laboratorio. BP y AP: transductores de presión para las medidas de baja y alta presión, respectivamente. T: termopares tipo T. V1, V2 y V11: válvulas manuales. V1 y V11 abiertas permiten el paso del fluido presurizador desde su reservorio hasta la parte de alta presión del intensificador. V2 abierta deja pasar la presión a la vasija de alta presión. VR: válvula para la liberación instantánea de presión. US: célula de medida de propiedades ultrasónicas. DV: célula de medida de propiedades volumétricas.

### **Vasija de alta presión**

La vasija de alta presión (Figura 2.2) es un cilindro de pared gruesa, construido de una aleación de cobre berilio (CuBe, Berylco 25) y recubierto de una fina capa de oro. Tiene un volumen de 45 ml, un diámetro interior de 30 mm, una altura de 64 mm, un diámetro exterior de 100 mm y una altura exterior de 198 mm. Ha sido diseñada para trabajar hasta 700 MPa en un intervalo de temperaturas desde 233.16 K hasta 373.16 K.



**Figura 2. 2 Vasija de alta presión**

Está provista de dos cierres de acero inoxidable (1.4542 AISI 630): uno inferior y otro superior. El cierre inferior dispone de un conector capilar que permite la entrada de fluido presurizador (aceite de silicona, M40.165.10). El cierre o cabezal superior sirve para cargar la vasija con la muestra y para alojar las distintas células de medida diseñadas para la determinación de propiedades termodinámicas: célula de medida de propiedades volumétricas (DV) y célula de medida de propiedades ultrasónicas (US) (Figura 2.1). La vasija aloja en su parte inferior un termopar de metal blindado, tipo T, para la medida de la temperatura (termopar verde de la Figura 2.1).

### Equipo de bombeo y unidad de control

El equipo de bombeo (tipo U111 s/n 1009/3) ha sido diseñado para suministrar presión hidrostática (a través del fluido presurizador) a la vasija de alta presión. Consta de una bomba hidráulica, de un intensificador de presión y de dos transductores de presión: uno para medir alta presión, AP, y otro para medir baja presión, BP.

La bomba hidráulica (Grupo Rexroth Bosch Ltd., Polonia) suministra una presión máxima de 65 MPa al fluido de presurización de la parte de baja presión del intensificador de presión (X US/2003., Unipress, Polonia). El pistón del intensificador se mueve debido a la presión. En la parte de alta presión, la sección del pistón (S2) es más pequeña que la sección (S1) en la parte de baja de presión, por lo que la presión allí es mayor. Esta presión es la que se transmite posteriormente a la vasija de alta presión (Figura 2.3). El intensificador de presión de 700 MPa tiene una capacidad de 30 ml y está fabricado en acero inoxidable (17-4 PH).

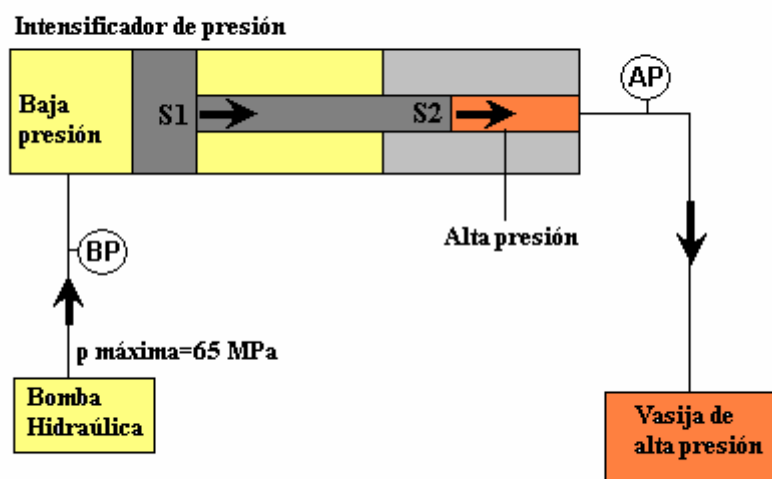
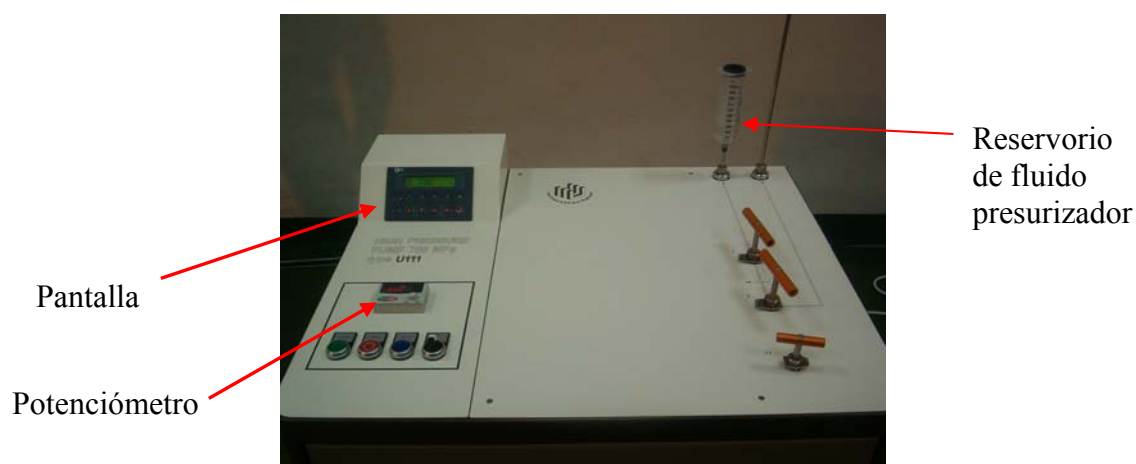


Figura 2. 3 Esquema de la transmisión de presión desde la Bomba Hidráulica hasta la Vasija de alta presión. BP: baja presión. AP: alta presión. S1: sección del pistón del intensificador de presión en la zona de baja presión. S2: sección del pistón del intensificador de presión en la zona de alta presión.



El transductor AP (0...700MPa, EBM6045, Erich Brosa Mesgerate GMBH/KGT Kramer, Alemania) mide la presión producida por el intensificador y el transductor BP mide la presión liberada por la bomba hidráulica. Las señales de salida de los transductores de presión llegan a la unidad de control y son visualizadas en una pantalla, situada en la mesa de control (Figura 2.4). El equipo de bombeo y unidad de control está provisto de un convertidor de frecuencia (5-50 Hz), que permite controlar y cambiar la velocidad de incremento de la presión. Esta velocidad se establece mediante un potenciómetro localizado en la mesa de control. El usuario, mediante un teclado bajo esa pantalla, puede comunicarse con el controlador de procesos, introducir el valor deseado de presión e informarse sobre la evolución del ciclo de presión.



**Figura 2. 4** Mesa de control del equipo de alta presión de laboratorio

### **Baño termostático**

La correcta determinación de las propiedades termodinámicas requiere que los ensayos se realicen a temperatura constante. Para ello, se empleó un baño termostático (Haake F3K Fisons Instruments, Alemania) con un intervalo de trabajo desde 233 K hasta 423 K.

El baño se conecta mediante un sistema de mangueras a un tanque en el cual se encuentra sumergida la vasija de alta presión (Figura 2.1). De esta forma, la continua circulación del líquido permite conseguir una temperatura constante en la muestra a lo largo de los ensayos realizados. Todo el sistema se encuentra aislado térmicamente con el propósito de disminuir al máximo las pérdidas de calor.

### **Sistema de adquisición de datos**

Consiste en un recolector de datos (DC100 Collector, Yokogawa, Tokio, Japón) conectado a un ordenador personal (Pentium 133). Recibe las siguientes señales a través de diferentes canales:

- Temperatura de la muestra (K), medida por el termopar (de metal blindado, tipo T, termopar verde de la Figura 2.2), situado en la parte inferior de la vasija de alta presión, muy próximo a la muestra.
- Temperatura del baño (K), medida a través de un termopar, tipo T, sumergido en el tanque termostático donde se encuentra la vasija de alta presión (termopar azul de la Figura 2.1).
- Presión en la vasija de alta presión (MPa), medida a través del transductor de presión (AP) situado en el capilar de entrada del fluido presurizador a la vasija de alta presión (Figura 2.1). La presión se recoge en el sistema de adquisición de datos, pero en términos de voltaje y mediante una calibración dada por el fabricante del transductor de presión (EBM 6045, Alemania, Figura 2.1), la presión se obtiene de la Ec. 2.1 con una desviación de  $\pm 0.5\%$ :

$$\text{Presión (MPa)} = 70 \cdot \text{Voltaje (V)} + 0.1 \quad \text{Ec.2. 1}$$

Todas las señales recogidas por el sistema de adquisición de datos son visualizadas en la pantalla del ordenador a través de un software (DARWIN PLUS R 8.02. YOKOGAWA. Electric Corporation) que permite, a su vez, la grabación de las mismas en intervalos de 0.5 s.

### **Calibración de los termopares**

El termopar del equipo de alta presión de laboratorio (termopar verde de la Figura 2.2) se calibró mediante un sistema de calibración portátil, DBC 150-TS (Druck, Rho, Italia).

Se trata de un sistema diseñado específicamente para todo tipo de prueba y calibración de aparatos de temperatura. Dispone de un termopar patrón, que mide la temperatura y un sistema de enfriamiento/calentamiento termoeléctrico Peltier. El intervalo de temperaturas que abarca es desde 45 K por debajo de la temperatura ambiente (298 K) hasta 150 K por encima de ésta con una resolución de 0.01 K.

El aparato de calibración tiene tres orificios donde se introducen el termopar patrón y los termopares a calibrar. El procedimiento consiste en medir la temperatura en un amplio intervalo de valores (de 248 K a 333 K) y comparar las lecturas dadas por el sistema DBC en el termopar patrón con las recogidas por el sistema de adquisición de datos correspondientes a los termopares a calibrar. De esta manera, se obtuvo la Ec.2.2 que permite obtener la temperatura calibrada a partir de la temperatura de la muestra medida por el sistema de adquisición de datos:

$$T_{muestra} = 1.0009T - 0.3355 \quad \text{Ec.2. 2}$$

donde  $T_{muestra}$  (K) es la temperatura calibrada del termopar verde de la Figura 2.1 y  $T$  (K) es la temperatura que mide y graba el sistema de adquisición de datos.

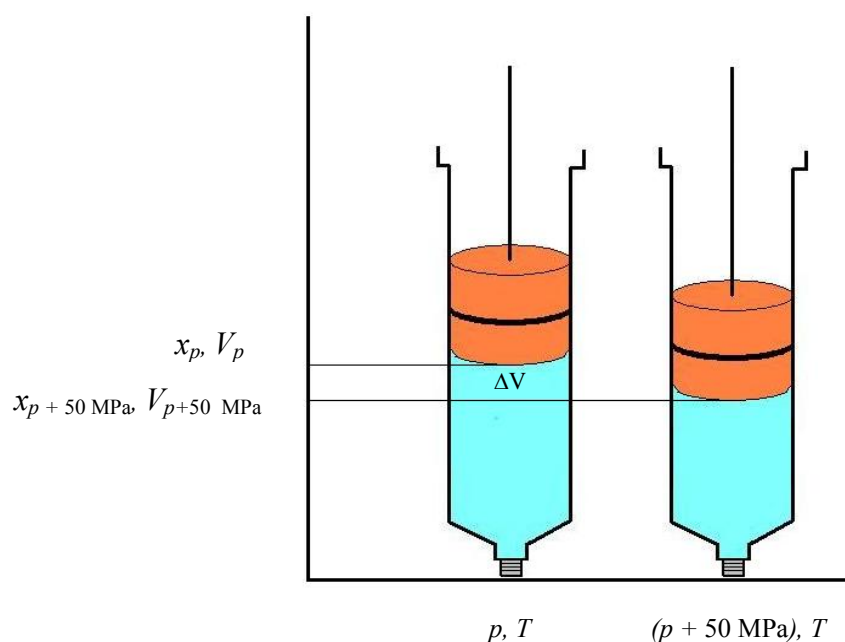
### **2.1.2 Célula de medida de propiedades volumétricas**

Para la determinación de propiedades volumétricas, se diseñó una célula capaz de medir cambios en el volumen de la muestra debido a variaciones de presión y de temperatura similar a la descrita por Kell y col. (1965).

El sistema consta básicamente de un contenedor de muestras con un pistón sólido flotante y un sensor de posición. Este sensor es capaz de medir los desplazamientos que experimenta el pistón flotante cuando la muestra sufre un cambio de volumen debido a una variación de presión o de temperatura (Figura 2.5).

Para las medidas, todo el sistema (baño, vasija, fluido presurizador, contenedor de muestra y muestra) se atempera a la temperatura de trabajo  $T$ . La muestra ocupa un volumen inicial  $V_p$  y el pistón se encuentra en la posición  $x_p$ . Posteriormente, se comprime la muestra hasta  $p+50$  MPa, lo que implica un aumento de la temperatura y una disminución del volumen que provoca un desplazamiento del pistón ( $x_{p+50 \text{ MPa}}$ ). A

continuación, se espera a que esté todo de nuevo atemperado a  $T$  (al menos, 10 minutos). En este instante la muestra ocupa un volumen  $V_{p+50 \text{ MPa}}$  (Figura 2.5).



**Figura 2. 5 Cambio de volumen tras una compresión de 50 MPa.**

A partir de las medias de los valores de temperatura, de presión, y de posición del pistón, que han de ser constantes cuando se alcanza el equilibrio térmico en cada presión, se dispone de todos los datos para obtener el volumen específico en función de la presión y de la temperatura  $v(p, T)$ .

Así, el incremento de volumen experimentado por la muestra se calcula a partir del desplazamiento del pistón según:

$$\Delta V = \pi \cdot r^2 \cdot D \tag{Ec.2. 3}$$

donde  $r$  es el radio del contenedor de muestra y  $D$  ( $x_p - x_{p+50 \text{ MPa}}$ ) es el desplazamiento recorrido tras una compresión.

---

Los errores de  $\Delta v$  se obtuvieron a partir del cálculo de propagación de errores:

$$\Delta(\Delta v) = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial v}{\partial \Delta x}\right)^2 (\Delta(\Delta x))^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial r}\right)^2 (\Delta r)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial m}\right)^2 (\Delta m)^2\right)} \quad \text{Ec.2. 4}$$

donde  $\Delta x$  (m) es el desplazamiento del pistón flotante,  $r$  (m) es el radio del cilindro contenedor de muestra y  $m$  (kg) es la masa de la muestra.

Como sensor de posición del pistón se eligió el Transformador Diferencial de Variable Lineal (TDVL) (Figura 2.6) debido a su alta resolución ( $\sim 1 \cdot 10^{-6}$  m), a su poco rozamiento y a su alta repetibilidad. Consta de un bobinado primario, dos bobinados secundarios y un núcleo de material ferromagnético (ferrita). Para su funcionamiento, se aplica una corriente alterna ( $V_e$ ) en el bobinado primario que produce un campo magnético variable alrededor del núcleo. Este campo magnético induce un voltaje en el bobinado secundario que está en la proximidad del núcleo. El voltaje de la señal inducida en el bobinado secundario ( $V_s$ ) es una relación lineal del número de espiras ( $N$ ). La relación básica del TDVL es:

$$\frac{V_s}{V_e} = \frac{N_s}{N_e} \quad \text{Ec.2. 5}$$

donde  $V_s$  es la tensión de salida,  $V_e$  es la tensión de entrada,  $N_s$  es el número de espiras del bobinado secundario y  $N_e$  el número de espiras del bobinado primario. Cuando el núcleo se desplaza, el número de espiras del bobinado secundario cambia de forma lineal. Por lo tanto, la amplitud de la señal inducida ( $V_s$ ), que se mide en el sistema de adquisición de datos, varía también linealmente con el desplazamiento del pistón.

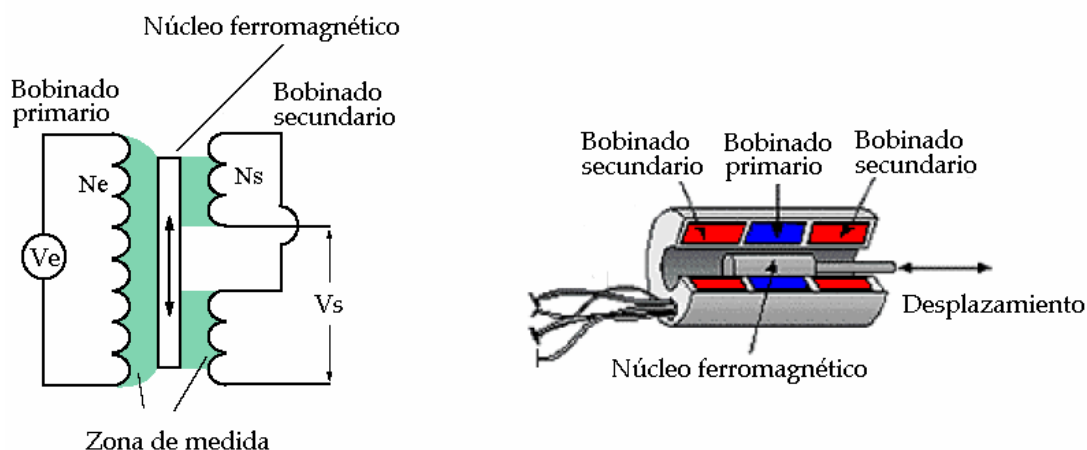


Figura 2. 6 Transformador Diferencial de Variable Lineal (TDVL)

Una vez construida la célula, se calibró el TDVL para poder obtener una relación entre el desplazamiento del pistón flotante, en términos de longitud,  $D$  (mm), y el voltaje de salida,  $V_s$  (V). Para ello, se emplearon patrones cilíndricos (Figura 2.7) de distintos espesores medidos con un calibre electrónico (Sylvac System, Basic Vis, Polonia) de precisión 0.01 mm. Estos patrones pueden emplearse de uno en uno o bien agrupados, siendo  $D$  la suma de los espesores de los patrones utilizados.



Figura 2. 7 Patrones de espesor conocido para calibrar el TDVL

Variando la distancia del pistón desde 0 hasta su recorrido máximo con los distintos patrones, varía también la posición del núcleo ferromagnético en el interior de los bobinados del TDVL (Figura 2.6) y se induce un voltaje  $V_s$  desde 0 hasta el voltaje correspondiente al desplazamiento máximo permitido. Mediante un ajuste por mínimos cuadrados de los pares de valores obtenidos  $V_s$ - $D$ , se obtuvo la relación lineal esperada entre el desplazamiento y el voltaje inducido.

Se calibró el sistema TDVL cada vez que varió el “cero” del TDVL debido a circunstancias externas (por ejemplo, una reparación de la célula).

Para la puesta a punto y verificación del buen funcionamiento de esta célula se empleó agua destilada y desgasificada como sustancia de calibración, dado que sus propiedades son bien conocidas a alta presión.

Se realizaron todos los experimentos por triplicado desde 0.1 MPa hasta 350 MPa y a las temperaturas: 273.16 K, 283.16 K, 293.16 K, 303.16 K, 313.16 K y 323.16 K. Como ha quedado dicho, el sistema de adquisición de datos recoge los datos de la temperatura de la muestra, la temperatura del baño, el desplazamiento del pistón y la presión cada 0.5 segundos.

En cada uno de los experimentos se aumentó la presión desde 0.1 MPa hasta 350 MPa en pasos de 50 MPa y se determinó el incremento del volumen experimentado por la muestra tras cada variación de presión. Con estos datos y el volumen específico del agua a presión atmosférica,  $v_0(T)$ , calculado según las rutinas realizadas por Otero y col. (2002), se obtuvieron los valores experimentales del volumen específico del agua a las presiones y temperaturas estudiadas. Estos valores experimentales se compararon con los valores teóricos del agua a alta presión (Otero y col. 2002) para obtener una ecuación del error cometido (Ec.2.6) en la determinación del volumen en función de la presión (de trabajo).

$$\text{Error } v(p) = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 \quad \text{Ec.2. 6}$$

donde  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$  son coeficientes ajustados a partir de  $\text{Error } v(p) = v_{\text{experimental}} - v_{\text{teórico}}$  y  $p$ .

Esta ecuación de error se emplea (posteriormente) para corregir todas las medidas experimentales hechas en esta célula.

### **2.1.3 Célula de medida de propiedades acústicas**

En este trabajo de Tesis se utilizó, además del método directo de la medida de cambio de volumen a alta presión, un método indirecto para la determinación de propiedades termodinámicas: la medida de la velocidad del sonido.

Se diseñó y desarrolló una célula para medir la velocidad del sonido en líquidos, a distintas condiciones de presión y temperatura, que se puede acoplar al equipo de alta presión de laboratorio anteriormente descrito (Figura 2.1). La técnica elegida para llevar a cabo las medidas fue la de transmisión (Dadiron y col., 1998; Dutour y col., 2001): un piezoeléctrico emisor (E) transmite un pulso ultrasónico, que atraviesa la muestra, y es detectado por un piezoeléctrico receptor (R), colocado a una distancia  $d$  (Figura 1.2 II).

Para la construcción de la célula se emplearon dos piezoeléctricos (2 MHz, Pz26, Ferroperm, Kvistgaard, Dinamarca) capaces de soportar una presión máxima de 350 MPa. Ambos piezoeléctricos se colocaron enfrentados en el interior de un cilindro portamuestras que después se ubica en la vasija de alta presión.

Para realizar las medidas, en cada experimento, una vez atemperada la muestra, se inicia la compresión. Como en las medidas con la célula de medida de propiedades volumétricas, alcanzada la presión de trabajo se espera al menos 10 minutos para recuperar el equilibrio térmico tras cada presurización. Entonces, un generador de pulsos (Panametrics 5072PR, Waltham, USA) emite una señal eléctrica que es convertida en señal mecánica por el piezoeléctrico (E) y viceversa por el piezoeléctrico (R). En un osciloscopio (Tektronix TDS5032B Oregon, USA) se visualizan las señales emitidas y recibidas por los piezoeléctricos. Al llegar a la presión de 350 MPa, tras esperar al equilibrio, se realiza la expansión. Las medidas de temperatura (K) y de presión (MPa) se registran mediante un sistema de adquisición de datos.

Para obtener la velocidad del sonido,  $u$ , en función de la presión y de la temperatura se mide, en el osciloscopio, el tiempo de vuelo,  $\Delta t$  (s), entre el primer eco importante y el segundo eco importante (Figura 2.8). Este es el tiempo que tarda la onda en recorrer la distancia,  $d$  (m), entre los dos piezoeléctricos y se relaciona con la velocidad del sonido según:

$$u = \frac{d}{\Delta t} \tag{Ec.2. 7}$$



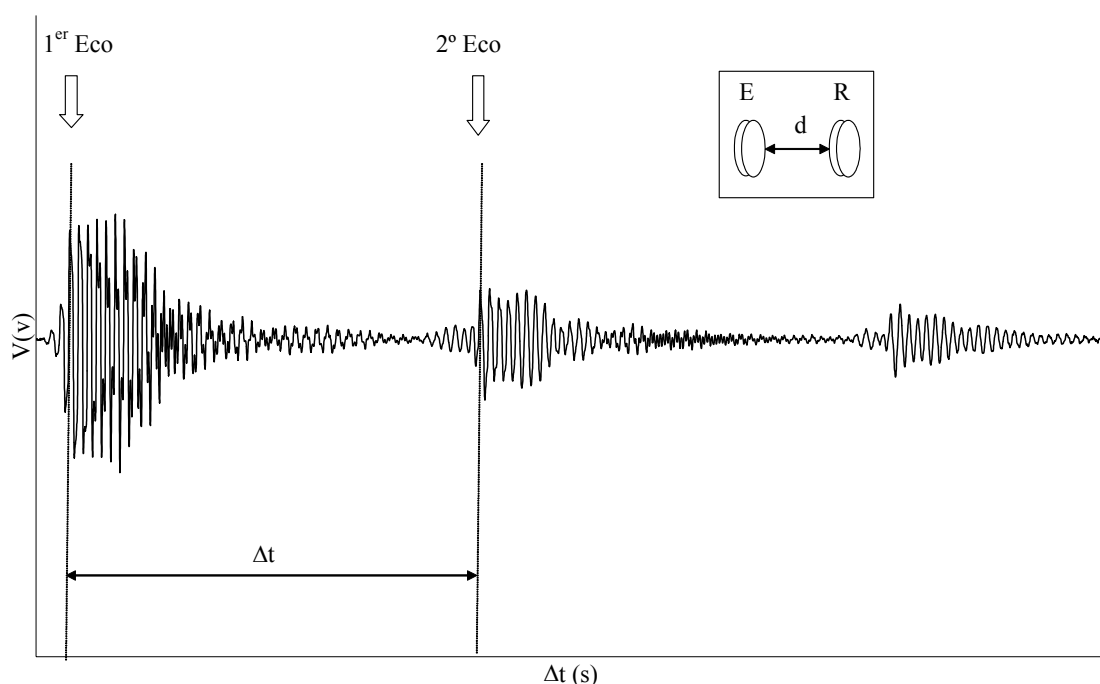


Figura 2. 8 Visualización de la señal en el osciloscopio. Medida de la velocidad del sonido

Los errores  $\Delta u$  se obtuvieron a partir del cálculo de la propagación de errores:

$$\Delta u = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial d}\right)^2 (\Delta d)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial (\Delta t)}\right)^2 (\Delta t)^2} \quad \text{Ec.2. 8}$$

Para asegurar la fiabilidad de las medidas hechas con esta célula, fue necesario llevar a cabo una calibración. Para ello, se utilizó agua destilada y desgasificada como patrón; ya que, la velocidad del sonido de esta sustancia fue medida en amplios intervalos de presión y de temperatura por numerosos autores (Del Grosso y col., 1972 y Petitet y col., 1983 entre otros).

Se realizaron 3 experimentos para las isothermas 273.16 K, 283.16 K, 293.16 K, 303.16 K, 313.16 K y 323.16 K en los que se midió el tiempo de vuelo  $\Delta t$  (s) en el osciloscopio. En cada experimento se aumentó la presión desde 0.1 MPa hasta 350 MPa en pasos de 50 MPa.

La distancia,  $d$ , entre los piezoeléctricos varía con la presión y con la temperatura, pero es posible determinarla; ya que, la velocidad del sonido teórica del

agua,  $u_{teórica}(p, T)$ , es conocida. Así se calculó la distancia calibrada entre los piezoeléctricos,  $d_{calibrada}$ , en función de  $p$  y  $T$  a partir de:

$$d_{calibrada} = u_{teórica} \cdot \Delta t \quad \text{Ec.2. 9}$$

En este trabajo de Tesis los valores de referencia para el agua,  $u_{teórica}(p, T)$ , se obtuvieron del NIST (National Institute of Standards and Technology).

Esta  $d_{calibrada}$  es la que se utilizó, posteriormente, en todas las medidas hechas con la célula de medida de propiedades acústicas para obtener  $u(p, T)$  a partir de  $\Delta t$ .

## **2.2 Determinación de propiedades termodinámicas**

A continuación, se describe la metodología empleada en este trabajo de Tesis para la determinación de propiedades termodinámicas en función de la presión y de la temperatura.

Las medidas de las propiedades se hicieron en el intervalo de presión desde 0.1 MPa hasta 350 MPa, y en un amplio intervalo de temperatura, desde 273.16 K hasta 353.16 K.

### **2.2.1 Muestra**

La muestra empleada fue concentrado de tomate, donado por Agraz, S.A. (N-V, km. 390, Villafranco del Gadiana, 06195 Badajoz, España). En la Tabla 2.1 se muestra la composición proporcionada por el fabricante.

Agua	71 %
Proteínas	4.5 %
Carbohidratos	19 %
Fibras	2 %
Cenizas	3.28 %
Grasas	0.22 %

**Tabla 2. 1 Composición del concentrado de tomate.**

### **2.2.2 Determinación de la densidad y del volumen específico**

Como se detalla más adelante, en el Capítulo 3, la densidad a presión atmosférica es un parámetro necesario para poder determinar el volumen específico, el coeficiente de compresibilidad isoterma, el coeficiente de expansión térmica y el calor específico en función de la presión y de la temperatura.

### 2.2.2.1 Presión atmosférica

Las medidas de densidad se llevaron a cabo, a presión atmosférica, en un densímetro Anton Paar 5000 (A-8054 Graz-Austria). El sistema (Figura 2.9) mide, con tubo en “U” oscilante, el período de oscilación y, a partir de éste, se obtiene la densidad. El densímetro Anton Paar considera el amortiguamiento de la oscilación del tubo “U” causado por la viscosidad de la muestra y, así, compensa automáticamente la influencia de ésta en la determinación de la densidad. Un termómetro de platino Pt 100, montado en el interior de la celda de medición, permite el control de la temperatura con una precisión de 0.001 K. Este densímetro permite medir la densidad entre 0 y  $3 \cdot 10^6$  kg/m<sup>3</sup> con una resolución de 0.001 kg/m<sup>3</sup>.



**Figura 2. 9 Densímetro Anton Paar 5000**

Para llevar a cabo cada medida es necesario limpiar (con agua y alcohol) y secar la celda de medición. A continuación, se introduce en ella la muestra lentamente con una jeringuilla de 2 ml, para evitar la formación de burbujas en el interior del tubo oscilante. Una vez se comprueba que no hay burbujas de aire en la celda, se puede comenzar la medición.

En este trabajo de Tesis se midió la densidad a presión atmosférica, tanto en agua (destilada y desgasificada) para confirmar la precisión y exactitud de las medidas del aparato, como en concentrado de tomate. Las medidas se hicieron entre 273.16 K y 333.16 K, en intervalos de 5 K. La exactitud de las medidas se realizó comparando los

valores del agua teóricos ( $valor_{teórico}$ ) con los valores del agua determinados en este trabajo de Tesis ( $valor_{determinado}$ ), de acuerdo con la Ec.2.10:

$$Exactitud = \left( \frac{|valor_{teórico} - valor_{determinado}|}{valor_{teórico}} \right) \cdot 100 \quad \text{Ec.2. 10}$$

Para la densidad, a presión atmosférica en función y de la temperatura, se propuso una ecuación de ajuste polinómica:

$$\rho_0(T) = a_1 + b_1T + c_1T^2 + d_1T^3 \quad \text{Ec.2. 11}$$

donde  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$ ,  $d_1$  son coeficientes que se ajustaron a partir de los datos experimentales, obtenidos con el densímetro.

El volumen específico a presión atmosférica,  $v_0$ , se obtuvo de la inversa de la densidad determinada a presión atmosférica,  $\rho_0$ :

$$v_0 = \frac{1}{\rho_0} \quad \text{Ec.2. 12}$$

La ecuación propuesta en este trabajo de Tesis para el volumen específico a presión atmosférica y en función de la temperatura, entre las numerosas ecuaciones empíricas disponibles en la literatura, es similar a la que utilizó Mikhailov y col. (2005) y tiene la forma:

$$v_0(T) = v_{ref} e^{(a_2(T - T_{ref}) + b_2(T - T_{ref})^2 + c_2(T - T_{ref})^3)(T - T_{ref})} \quad \text{Ec.2. 13}$$

donde  $a_2$ ,  $b_2$ ,  $c_2$ ,  $v_{ref}$  y  $T_{ref}$  son coeficientes que se ajustan a partir de los datos del volumen específico, de la presión y de la temperatura, obtenidos de acuerdo a la Ec.2.12.

### 2.2.2.2 Alta presión

El volumen específico experimental en función de la presión, para una temperatura dada, se calculó mediante:

$$v_{experimental}(p, T) = v_0(T) + \frac{\Delta V}{m} \quad \text{Ec.2. 14}$$

donde  $v_0(T)$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) es el volumen específico de la muestra a presión atmosférica,  $m$  (kg) es la masa de la muestra y  $\Delta V$  es el incremento de volumen experimentado por la muestra con la presión. Las medidas de  $\Delta V$  se llevaron a cabo con la célula de medida de propiedades volumétricas, descrita en el apartado 2.1.2, acoplada al equipo de alta presión de laboratorio (apartado 2.1.1).

Se realizaron 3 experimentos para cada una de las siguientes temperaturas: 273.16 K, 283.16 K, 293.16 K, 303.16 K, 313.16 K y 323.16 K. En cada uno de ellos se aumentó la presión desde 0.1 MPa hasta 350 MPa en pasos de 50 MPa

Las medidas de volumen específico experimentales se corrigieron empleando la ecuación de error (Ec. 2.6) para obtener el volumen específico calibrado:

$$v(p) = v_0(T) + \frac{\Delta V}{m} + \text{Error } v(p) \quad \text{Ec.2. 15}$$

### Ecuación de estado $v(p, T)$

A partir de los datos experimentales de  $v(p, T)$  se obtuvo una ecuación de estado de la forma:

$$v(p, T) = v_0(T) \left( 1 - \frac{p - p_0}{B(p, T)} \right) \quad \text{Ec.2. 16}$$

donde  $B$  es el módulo de compresibilidad secante:

$$B = v_0 \frac{p - p_0}{v - v_0} \quad \text{Ec.2. 17}$$

donde  $v_0$  se obtuvo a partir de la Ec. 2.13,  $p_0 = 0.1$  MPa y  $v$  se obtuvo a partir de la Ec. 2.15.

Se eligió la *Ecuación lineal del módulo de compresibilidad secante* (Ec.2.16), dado su significado físico y su facilidad para ser obtenida a partir de los valores experimentales del volumen específico (Hayward, 1967). Esta ecuación de estado ha sido aplicada por numerosos autores para determinar la dependencia del volumen específico con la presión y la temperatura para distintos líquidos (Guignon y col. 2009; Pecar y col., 2003; Chen y col., 1977).

Para obtener la ecuación de estado fue necesario, previamente, obtener el módulo de compresibilidad secante, para cada valor de presión y temperatura, a partir de su definición (Ec.2.17). Empleando el método de Hayward (1967) se buscó la expresión que mejor se ajustó a los valores de  $B$ ,  $p$  y  $T$ :

$$B(p, T) = B_0 + \frac{a_B \cdot (T - T_0) + b_B \cdot (T - T_0)^2}{1 + c_B \cdot (T - T_0)} + d_B \cdot (p - p_0) \quad \text{Ec.2. 18}$$

donde  $a_B$ ,  $b_B$ ,  $c_B$ ,  $d_B$  y  $B_0$  son coeficientes y  $T_0 = 273.16$  K y  $p_0 = 0.1$  MPa.

Esta expresión puede tomar forma polinómica o exponencial dependiendo de los valores experimentales y de la muestra.

La densidad se obtuvo a partir de la Ec. 2.19 para cada valor de  $p$  y de  $T$ :

$$\rho = \frac{1}{v} \quad \text{Ec.2. 19}$$

siendo  $v$  los valores obtenidos a partir de Ec.2.16.

### **2.2.3 Determinación del coeficiente de compresibilidad isotérmica**

El coeficiente de compresibilidad isotérmica,  $k_T$  (1/K), se obtuvo a partir de su definición (Ec.1.5) utilizando la ecuación de estado (Ec. 2.16):

$$k_T = \frac{-B'_p \cdot (p - p_0) + B}{B \cdot (B - (p - p_0))} \quad \text{Ec.2. 20}$$

donde  $B'_p$  es la derivada parcial del módulo de compresibilidad secante respecto a la presión.

### **2.2.4 Determinación de la velocidad del sonido**

Para la determinación de la velocidad del sonido en función de la presión y de la temperatura se llevaron a cabo una serie de experimentos con la célula de medida de propiedades acústicas, descrita en el apartado 2.1.3, acoplada al equipo de alta presión de laboratorio (apartado 2.1.1). Se realizaron 3 experimentos para las isoterms 273.16 K, 283.16 K, 293.16 K, 303.16 K, 313.16 K y 323.16 K. En cada experimento se aumentó la presión desde 0.1 MPa hasta 350 MPa en pasos de 50 MPa.

#### **2.2.4.1 Presión atmosférica**

Se obtuvo una ecuación de la forma:

$$u_0(T) = a_u + b_u T + c_u T^2 + d_u T^3 \quad \text{Ec.2. 21}$$

donde  $a_u$ ,  $b_u$ ,  $c_u$ ,  $d_u$  son coeficientes ajustados a partir de los datos experimentales de la velocidad del sonido a presión atmosférica.



### 2.2.4.2 Alta presión

La velocidad del sonido en función de la presión y de la temperatura, se expresó a partir de la ecuación propuesta por Sun y col. (1988a, 1988b):

$$p - p_0 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n a_{ij} (u - u_0)^i T^j \quad \text{Ec.2. 22}$$

donde  $u$  es la velocidad del sonido a la presión  $p$ ,  $T$  (K) es la temperatura,  $a_{ij}$  son los coeficientes ajustados a partir de las medidas de  $u$  (m/s) y  $u_0$ , es la velocidad del sonido (m/s) a presión atmosférica.

### 2.2.5 Determinación del coeficiente de compresibilidad isoentrópica

La velocidad de las ondas de propagación ultrasónicas es únicamente de interés termodinámico si coincide con la velocidad del sonido,  $c_0$ , dentro del límite de baja frecuencia (3 MHz). Este trabajo de Tesis se encuentra bajo estas condiciones (frecuencia = 2 MHz), por lo que la velocidad ultrasónica medida,  $u$ , corresponde a la velocidad del sonido (Daridon y col., 1998).

En el dominio de esta frecuencia, la velocidad del sonido representa un parámetro termodinámico que relaciona el coeficiente de compresibilidad isoentrópica,  $k_S$  (1/MPa), con la densidad,  $\rho$ , y está unida a un proceso adiabático (Ecuación de Newton-Laplace, *Apéndice A*). Hayward (1969) demostró experimentalmente que esta relación es válida también a alta presión:

$$k_S(p, T) = \frac{1}{\rho u^2} \quad \text{Ec.2. 23}$$

Así pues, en este trabajo de Tesis, el coeficiente de compresibilidad isoentrópica en función de la presión y de la temperatura se obtuvo a partir de la Ec. 2.23 empleando los valores de  $\rho$  y  $u$  obtenidos según la Ec.2.19 y la Ec. 2.22 respectivamente.

## 2.2.6 Determinación del calor específico a presión constante

El calor específico,  $c_p$  (J/K·kg), en función de la presión y de la temperatura se calculó a partir del calor específico a presión atmosférica,  $c_{p0}$ , medido, en este trabajo de Tesis, directamente con un calorímetro diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC).

### 2.2.6.1 Presión atmosférica

Para la obtención del calor específico a presión atmosférica,  $c_{p0}$ , se utilizó un DSC (Q1000, TA Instruments-Waters LLC, New Castle). El equipo DSC permite determinar la temperatura y el flujo de calor asociados a transiciones en función de la temperatura y del tiempo.

Para la medida, la muestra se depositó en una cápsula de aluminio (Figura 2.10a) cerrada herméticamente para evitar la evaporación del agua. Esta cápsula y la cápsula de referencia (vacía) están situadas en un disco termoelectrico rodeado de un sistema calefactor (Figura 2.10b). A medida que la temperatura del calefactor cambia (calentando con una velocidad lineal), el calor se transfiere a la muestra y a la referencia a través del disco termoelectrico. El DSC trabaja con un software (Universal Analysis 2000, Versión 4.1 D. TA Instruments) y un ordenador personal que permiten introducir las condiciones del experimento y analizar los resultados.

Se programó una rampa de temperatura desde 273.16 K hasta 343.16 K. Se realizaron cuatro ensayos con dos velocidades de calentamiento distintas: 5 K/min y 10 K/min. Mediante el software TA Analysis se recogieron los datos del flujo de calor en función de la temperatura. Estos valores se introdujeron en la Ec.2.24 para obtener el calor específico a presión atmosférica,  $c_{p0}$ :

$$c_{p0} = \frac{\text{Flujo de calor}}{\text{Velocidad de calentamiento}} \cdot K \quad \text{Ec.2. 24}$$

donde el *Flujo de calor* se mide en W/g, la *Velocidad de calentamiento* se mide en K/s, y  $K$  es la constante del DSC ( $K = 1.007$ ).

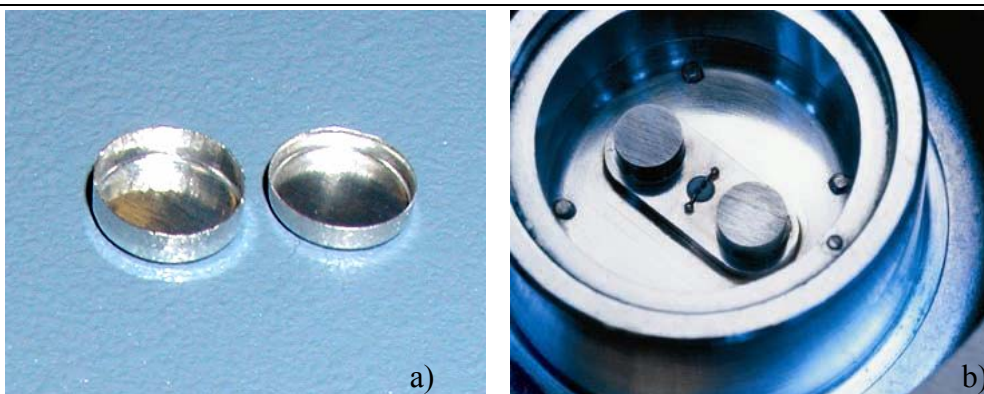


Figura 2. 10 a) Cápsulas de aluminio portamuestras. b) DSC, disco termoelectrónico

El calor específico a presión atmosférica,  $c_{p0}$ (J/kg·K), en función de la temperatura se expresó mediante:

$$c_{p0}(T) = a_{cp0} + b_{cp0}T + c_{cp0}T^2 + d_{cp0}T^3 \quad \text{Ec.2. 25}$$

donde  $a_{cp0}$ ,  $b_{cp0}$ ,  $c_{cp0}$ ,  $d_{cp0}$  son coeficientes obtenidos a partir del ajuste de los valores de  $c_{p0}$  medidos con el DSC a presión atmosférica y distintas temperaturas.

### 2.2.6.2 Alta Presión

En este trabajo de Tesis, la determinación del calor específico en función de la de la presión y de la temperatura,  $c_p(p, T)$ , se llevó a cabo a partir de la medida experimental de la velocidad del sonido  $u(p, T)$  y las ecuaciones de la densidad,  $\rho_0(T)$ , y del calor específico,  $c_{p0}(T)$ , (Ecs. 2.11 y 2.25), utilizando el método computacional de *Davis-Gordon* (Davis y col., 1967; Sun y col., 1988a, 1988b). Este método, a partir de los datos anteriores resuelve las Ecs.1.18 y 1.19 y obtiene como solución el calor específico,  $c_p$ , en función de la presión y de la temperatura.

Para ello, se realizó una integración simultánea de las Ecs. 1.18 y 1.19 con respecto a la presión paso a paso, comenzando en  $p = 0.1$  MPa con incrementos de 2 MPa, tal como se describe a continuación:

1.) A partir de la Ec. 1.18, se calcularon los valores de la densidad  $\rho(p_i, T)$  como:

$$\rho(p_i, T) = \rho(p_{i-1}, T) + \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \Delta p \quad \text{Ec.2. 26}$$

$\left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$  se obtuvo a partir de la Ec.1. 18, empleando los valores  $\alpha(p_{i-1})$  y  $c_p(p_{i-1})$  y

teniendo en cuenta que  $\alpha = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)$  (Ec.1.4). Los valores de  $u(p_i)$  se determinaron a partir de las Ecs. 2.21 y 2.22.

2.) Los valores de  $\rho(p_i, T)$  así obtenidos se ajustaron a una ecuación de la forma:

$$\rho(p_i, T) = a(p_i) + b(p_i)T + c(p_i)T^2 + d(p_i)T^3 \quad \text{Ec.2. 27}$$

3.) A partir de la Ec. 2.27 se calcularon los valores de  $\alpha(p_i)$  y  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{p_i}$ .

4.) Con los valores anteriores, se resolvió la Ec. 1.19 y se obtuvo  $c_p(p_i)$ .

5.) Obtenidos los valores de  $\alpha(p_i)$  y  $c_p(p_i)$ , se emplearon éstos para recalcular el valor de  $\rho(p_i, T)$  obtenido en el apartado 1.) y se repitió la secuencia del apartado 2.) al 4.) para recalcular  $c_p(p_i)$ .

Estos pasos se repitieron hasta completar la secuencia de presiones desde 0.1 MPa hasta 350 MPa. Esta secuencia se implementó en Matlab (*Apéndice B*), donde se resolvieron las integrales utilizando el método iterativo por etapas de Runge-Kutta.

Para tener una idea de la exactitud del método, se determinaron los valores del calor específico,  $c_p$ , del agua en función de la presión y de la temperatura para las isotermas 273.16 K, 283.16 K, 293.16 K, 303.16 K, 313.16 K y 323.16 K y a intervalos de 50 MPa entre 0.1 MPa y 350 MPa. Los resultados obtenidos se compararon con los valores teóricos del calor específico del agua según la base de datos del NIST.

### 2.2.7 Determinación del coeficiente de expansión térmica

El coeficiente de expansión térmica (Ec. 1.4) en función de la presión y de la temperatura se obtuvo a partir de los valores experimentales de la velocidad del sonido tal y como se describe en el apartado anterior.

### 2.2.8 Determinación de la conductividad térmica

Para la medida de la conductividad térmica,  $k$  (W/m·K), se diseñó y desarrolló una sonda de hilo caliente (Figura 2.11). Esta sonda está formada por una aguja hipodérmica de longitud  $L = 60$  mm, en cuyo interior se introdujo un termopar (OMEGA ENGINEERING) de longitud  $L/2$ , y un hilo conductor de diámetro  $8 \cdot 10^{-3}$  mm y de longitud  $2L$ . La relación entre la longitud,  $L$ , y el diámetro,  $\Phi$ , de la sonda debe ser  $L/\Phi < 30$  para cumplir los requerimientos teóricos descritos en la Introducción (apartado 1.5.4): una sonda infinitamente larga y con diámetro despreciable.

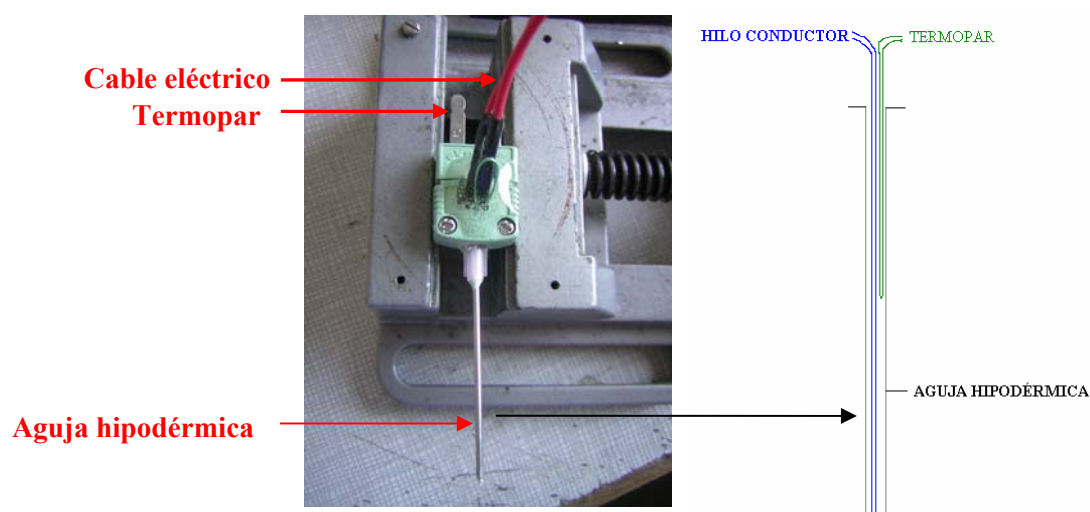


Figura 2. 11 Sonda de hilo caliente. Interior de la aguja hipodérmica (derecha)

### 2.2.8.1 Presión atmosférica

El sistema experimental se muestra en la Figura 2.12. Para las medidas, la sonda de hilo caliente se introduce en la muestra ubicada en un contenedor cilíndrico dentro de una cámara termostatazada (FROILABO, OZOIR 77831). Esta cámara permite el control de la temperatura durante las determinaciones experimentales. Mediante un generador de corriente (HAMEG Instruments 8142, Francia) con un interruptor, se genera un pulso eléctrico en la sonda de hilo caliente construida. Entonces, se registra la evolución de la temperatura durante un tiempo determinado con un sistema de adquisición de datos (DATALOG AOIP, Francia) conectado a un ordenador personal con su software correspondiente (Logidat, Alemania).



Figura 2. 12 Sistema experimental para la medida de la conductividad térmica a presión atmosférica.

A partir de estos datos, la conductividad térmica de la muestra,  $k_0$ , se obtuvo según:

$$k_0 = f \frac{I^2}{4\pi m} \quad \text{Ec.2. 28}$$

donde  $I$  (A) es la intensidad de la corriente,  $f$  es el factor de calibración de la sonda y  $m$  es la pendiente de la recta del incremento de temperatura,  $\Delta T$ , en función del logaritmo neperiano del incremento del tiempo,  $\ln(\Delta t)$ .

El factor de calibración de la sonda,  $f$ , es una propiedad intrínseca de la misma, independiente de la temperatura. Se define como la resistencia  $R$  ( $\Omega$ ) del hilo dividida entre su longitud  $L$  (m). Para su obtención se empleó un patrón de conductividad térmica conocida (glicerina) y se programó la cámara a la temperatura  $T$ . Una vez estabilizada la temperatura, se pasó una corriente eléctrica de 0.061 A a través del hilo conductor de la sonda, que provocó un aumento en la temperatura de la muestra. La evolución de este incremento de temperatura se registró en el termopar de la sonda, (Figura 2.11) durante 100 s. Transcurrido ese tiempo, se paró el pulso de corriente. La representación de los datos de  $\Delta T$  recogidos frente a  $\ln(\Delta t)$  permitió la obtención de  $m$ . Con estos datos, y sabiendo el valor de la conductividad térmica de la glicerina (Tabla 2.2), se obtuvo el factor de calibración,  $f$ , a partir de la Ec. 2.28.

$T$ (K)	$k_0$ (W/m·K)
283.16	0.284
293.16	0.286
303.16	0.286
313.16	0.286
323.16	0.287

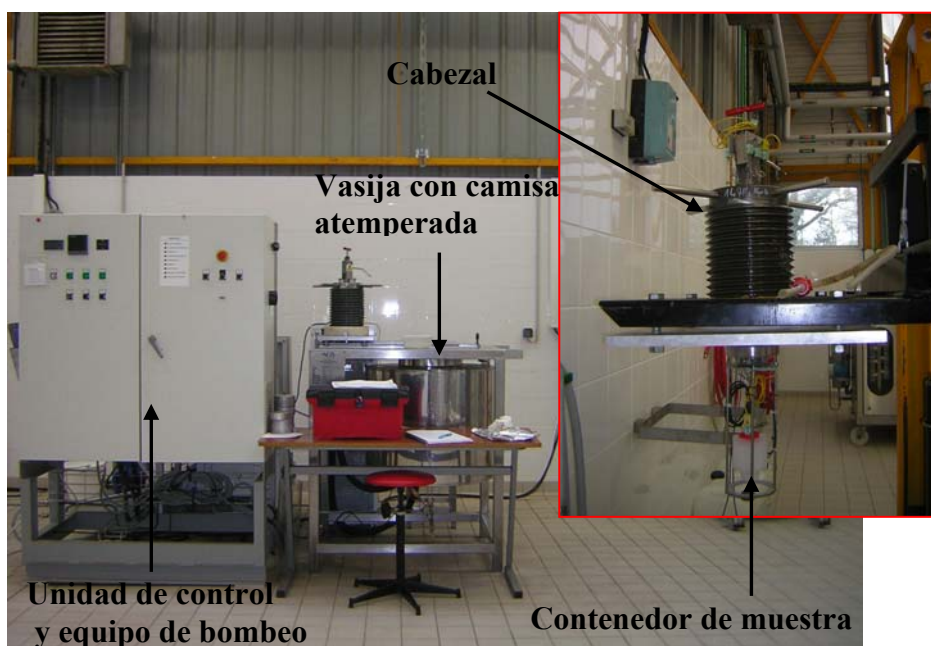
**Tabla 2. 2 Conductividad térmica a presión atmosférica de la glicerina**

Las determinaciones de conductividad térmica en el concentrado de tomate se hicieron por duplicado a las siguientes temperaturas: 283.16 K, 293.16 K, 303.16 K, 313.16 K y 323.16 K.

### **2.2.8.2 Alta presión**

En la Figura 2.13 se muestra el equipo de alta presión (ACIP-3500/1/8 VB, ACB Pressure Systems, Nantes, Francia) perteneciente a la Escuela Nacional de Ingenieros de Tecnologías Agroalimentarias (ENITIAA, Nantes, Francia), lugar donde se realizaron

las medidas de conductividad térmica. El equipo consta de una vasija de alta presión con camisa termostatzada, un equipo de bombeo y una unidad de control.



**Figura 2. 13 Máquina de alta presión (ACB, Nantes) a la izquierda. Contenedor de muestra con la sonda a la derecha.**

La vasija de alta presión es un cilindro de acero inoxidable, de 80 mm de diámetro interior y 200 mm de altura. Dispone de un cabezal de cierre en el que se coloca el contenedor de muestra. Éste es un frasco flexible, con un volumen de 200 ml, con una tapa perforada a través de la que se introduce la sonda de conductividad térmica descrita anteriormente (Figura 2.11). El control de la temperatura de la vasija de alta presión se lleva a cabo mediante una camisa de cobre conectada a un sistema de control de temperatura (Julabo Labortechnik LH47, Alemania).

La presión máxima de trabajo del equipo es de 350 MPa. El equipo de alta presión dispone de una unidad de control Electric (Model ZP-580, Elenco Electronics Inc., Wheeling, Ill., USA). Como fluido presurizador se utilizó agua.

Los datos de presión, temperatura y tiempo durante los experimentos se recogen por un sistema de adquisición de datos (Logidat, Alemania) y posteriormente se visualizan y analizan en un ordenador personal.



La medida de la conductividad térmica se realizó a la presión de 300 MPa; ya que, esta es la presión a la que se llevaron a cabo los experimentos empleados en la etapa de modelización

Para realizar las medidas, se programó el baño de termostatación de la máquina a la temperatura  $T$  y se introdujo la muestra con la sonda de hilo caliente en la vasija de alta presión. A continuación, se esperó hasta que la muestra alcanzase la temperatura  $T$ . Una vez atemperada la muestra, se aplicó el tratamiento de alta presión con una velocidad de compresión de 34 bar/s. Esta compresión provocó una subida de temperatura en la muestra por lo que fue necesario esperar con la muestra bajo presión una hora, hasta alcanzar de nuevo la temperatura  $T$ . Se aplicó entonces un pulso eléctrico al hilo caliente de 0.15 A de intensidad y 8.52 V de voltaje. La sonda calentó a la muestra y tras 60 segundos, la temperatura de la muestra volvió a estabilizarse. En este momento se cortó el pulso eléctrico. Finalmente, se realizó la expansión hasta presión atmosférica.

Los valores de  $k$  a alta presión se obtuvieron a partir de la Ec.2.28 de forma similar a la descrita en el apartado anterior. Se realizaron experimentos a las temperaturas de 293.16 K y 303.16 K y a la presión de 300 MPa.

### **2.2.9 Tratamiento de datos**

La obtención de ecuaciones de ajuste a partir de las medidas hechas de las propiedades termodinámicas estudiadas se llevó a cabo mediante los diferentes paquetes de software:

I. *TableCurve2D version 5 (AISN Software Inc., Mapleton).*

Este software es capaz de obtener todos los coeficientes de una posible ecuación de ajuste, dentro de un amplio conjunto de ecuaciones. Para resolver el problema de mínimos cuadrados utiliza el algoritmo de Levenberg-Marquardt. También tiene la posibilidad de poder editar la ecuación a la que se desea ajustar los coeficientes. Se utilizó para ajustar a una ecuación en función de la temperatura los coeficientes del volumen específico, de la velocidad del sonido y del calor específico a presión

atmosférica. También se utilizó para ajustar las distintas propiedades termodinámicas a  $p = 300$  MPa en función de la temperatura.

II. *TableCurve3D TableCurve 3D versión 4.0 (SYSTAC Software Inc., Richmond).*

Tablecurve3D ajusta los coeficientes de ecuaciones con dos variables (tres dimensiones). Utiliza, también, el algoritmo de Levenberg-Marquardt para resolver el problema de mínimos cuadrados. Ha sido una herramienta de gran utilidad para el estudio de la ecuación de estado  $v(p, T)$  del concentrado de tomate a alta presión.

III. *Matlab (Versión 7.0 The MathWorks, Inc., USA)*

El calor específico y el coeficiente de expansión térmica se obtuvieron a partir de la medida experimental de la velocidad del sonido a alta presión. Las ecuaciones en derivadas parciales (Ec.1.18 y Ec.1.19) se resolvieron utilizando el método iterativo de integración por etapas de Runge-Kutta con Matlab.

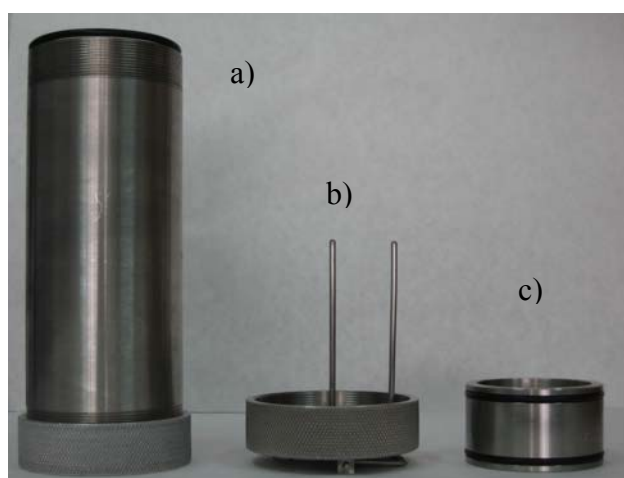
## **2.3 Simulación del procesado a alta presión en la industria alimentaria**

Para llevar a cabo el modelado y simulación de un proceso típico a alta presión en la industria alimentaria se realizaron una serie de experimentos en un equipo de planta piloto. Este equipo permite trabajar con volúmenes de muestra relativamente grandes para visualizar fácilmente los fenómenos de transmisión de calor implicados.

### **2.3.1 Muestra**

La muestra utilizada en estos experimentos fue concentrado de tomate, previamente descrito en el apartado 2.2.1, y cuya composición se recoge en la Tabla 2.1.

El contenedor de muestra es un cilindro de acero inoxidable de 0.088 m de diámetro y 0.24 m de altura (Figura 2.14a). La parte superior se cierra con una taparosca (Figura 2.14b) que dispone de dos agujas huecas para posicionar sendos termopares: uno en el centro geométrico de la muestra y otro cercano a su superficie, exactamente a 0.0285 m del centro. En la parte inferior del cilindro se aloja un pistón (Figura 2.14c) que permite la compresión o descompresión de la muestra durante los tratamientos.



**Figura 2. 14 Portamuestras de acero inoxidable para el equipo de alta presión.**

### **2.3.2 Equipo de alta presión: planta piloto**

Se trata de un prototipo experimental de ACB GEC ALSTHON (Nantes, Francia), perteneciente al Instituto del Frío (CSIC, Madrid) diseñado para tratar en discontinuo productos envasados (Figura 2.15).



**Figura 2. 15** Equipo de alta presión experimental ACB GEC ALSTHON (Nantes, Francia). Instituto del Frío, CSIC, Madrid.

El equipo está compuesto por una vasija de alta presión, un sistema de bombeo y control y un baño termostático para el control de la temperatura. El equipo se complementa además, con un sistema de adquisición de datos conectado a un ordenador personal.

En la Figura 2.16 se muestra el esquema de la instalación de este equipo de alta presión.

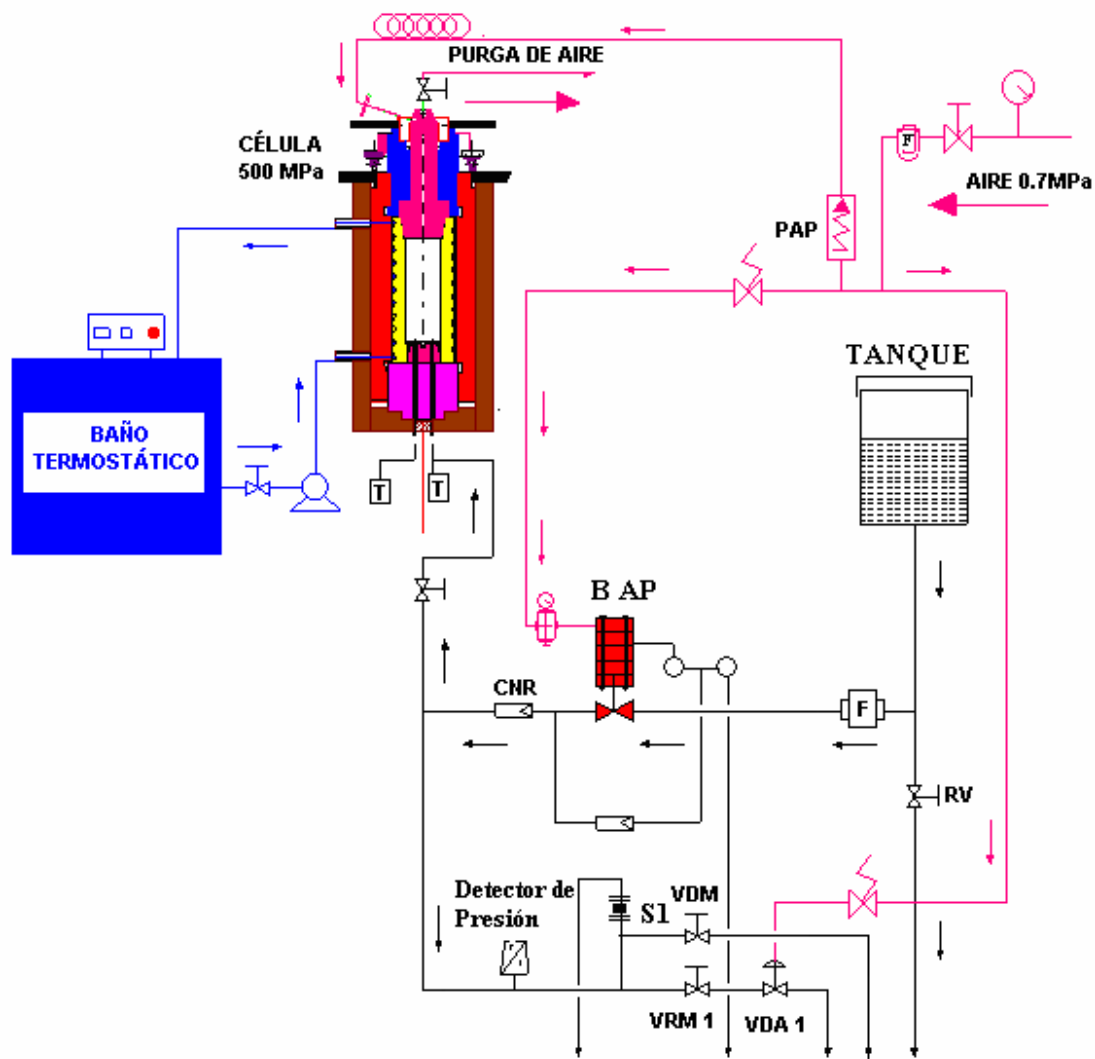


Figura 2. 16 Esquema de instalación del equipo de planta piloto ACB GEC ALSTHON.

### Vasija de alta presión

La vasija de alta presión es de acero inoxidable (Z6 CND), con un diámetro útil de 100 mm, una altura interna de 300 mm y un volumen máximo de 2.35 l. Dispone de un cabezal de cierre superior manual y, en su parte inferior, se alojan dos termopares, T, para la medida de la temperatura en el interior de la vasija (un termopar se sitúa en el centro de la muestra y otro en su superficie). La presión máxima de trabajo es de 500 MPa.

## **Sistemas de bombeo y de control**

*Este sistema de bombeo consta de:*

- Circuito de alta presión, con los siguientes componentes:

Grupo de bombeo de alta presión (B AP) de mando neumático constituido por una bomba hidráulica (HP DSXHF 903, Haskel, INC. California), una válvula de retención (CNR), un disco de ruptura (S1) que protege la instalación de una sobrepresión eventual, y un medidor de presión 0-500 MPa (HBM P9 AV, Darmstadt, Alemania). Las velocidades de subida y bajada de presión son programables.

- Circuito de aire comprimido (señalado en la Figura 2.16 en color rosa).

Permite la alimentación del grupo de bombeo de AP, y del accionador neumático de la válvula (VDA 1). Se emplea, además, para el vaciado del recinto de alta presión por entrada de aire. Este circuito tiene un filtro de entrada (F), un detector de regulación de presión (PAP) y un presostato de control de presencia de aire.

- Circuito de alimentación del fluido de compresión.

Dispone de un tanque de 10 l, una válvula de vaciado (RV) que permite vaciar el tanque, un filtro (F) situado entre el tanque y la bomba y un detector de nivel situado entre el filtro y la bomba. Como fluido de compresión se utilizó agua; puesto que, es el medio presurizador más utilizado en la industria. Es económico, no es tóxico y es compatible con los alimentos.

- Circuito de descarga.

Tiene dos derivaciones. Una derivación comprende una válvula de comando electroneumático del tipo “todo o nada” (VDA 1) asociada a una válvula manual de tipo “reglaje” (VRM 1). Esta asociación de válvulas permite obtener las descargas programadas más o menos rápidas y regular la precisión de la presión aplicada. La derivación comprende una válvula manual (VDM) que asegura la descarga final (hasta la presión atmosférica) y la descarga de seguridad.

*El sistema de programación y de control de la presión:*

El equipo tiene un programador-regulador EUROOTHERN Serie 900 HP (Cedex, Francia). Este programador permite generar rampas de subida y de bajada de presión.

### **Baño termostático y circuito de termostatación**

El equipo de alta presión de planta piloto cuenta con un circuito de termostatación, térmicamente aislado (color azul en la Figura 2.16). Como fluido refrigerante se utilizó una mezcla de etanol (20%, v/v), etilenglicol (40%, v/v) y agua (40%, v/v). La termostatación de la vasija de alta presión se realiza mediante un serpentín situado entre sus diferentes capas de acero. En este serpentín se aloja un termopar para registrar la temperatura del fluido de refrigeración. La vasija está además, convenientemente aislada en su parte externa por una capa de material aislante que la envuelve lateralmente.

### **Sistema de adquisición de datos**

Como sistema para la adquisición de datos de presión y temperatura se empleó un equipo Fluke Helios I (R & D Group, Everett, WA)) acoplado mediante un puerto en serie RS-232-C a un ordenador Tandom PCA/12 (AT 286). Recibe las siguientes señales a través de los diferentes canales:

- Temperatura en el centro de la muestra (K), medida por un termopar situado en la aguja central del tapón del portamuestras (Figura 2.14b).
- Temperatura en la superficie de la muestra (K), medida por un termopar situado en la aguja lateral del tapón del portamuestras (Figura 2.14b).
- Temperatura del fluido refrigerante (K), situado a la salida del serpentín.
- Presión en la vasija de alta presión (MPa), medida a través de un medidor de presión (Figura 2.16).

Todas las señales recogidas por el sistema de adquisición de datos son visualizadas en la pantalla del ordenador a través del programa Labtech Notebook (Versión 6) que permite, a su vez, la grabación de las mismas en intervalos de 3 s.

### **2.3.3 Modo operativo**

Las condiciones de tratamiento elegidas fueron 300 MPa, temperatura ambiente y un tiempo bajo presión de 15 minutos; ya que, representan un tratamiento típico en la industria alimentaria.

Para el procesado a alta presión, se introdujo una muestra de concentrado de tomate en el contenedor cilíndrico (Figura 2.14a), dejando el pistón en su posición más baja (Figura 2.14c). A continuación, se tapó y se terminó de llenar por un pequeño agujero de purga situado en la tapa de arriba evitando dejar aire en el interior del portamuestras (Figura 2.14b). Una vez preparada la muestra, se llenó la máquina de alta presión de fluido presurizador y se introdujo el contenedor en la vasija de alta presión. A continuación, se atemperó todo el sistema a 294.08 K durante 2 horas antes del experimento.

El tratamiento de alta presión consta de tres etapas: compresión, fase a presión constante y liberación de la presión. Tras un periodo de 2 horas de atemperamiento, se aplicó una compresión con una velocidad de subida de presión de 2.06 MPa/s hasta 300 MPa. Durante 15 minutos se mantuvo la presión constante a 300 MPa y finalmente se realizó la expansión en 42 s.

### **2.3.4 Estimación de propiedades termodinámicas a partir de la composición**

En este trabajo de Tesis, se llevó a cabo la estimación de las propiedades termodinámicas del concentrado de tomate, a 300 MPa y en función de la temperatura, a partir de su composición de acuerdo a los modelos desarrollados por Otero y col. (2009). Estas propiedades se compararon con las obtenidas experimentalmente y después se emplearon ambas para simular la evolución de la temperatura en una muestra de concentrado de tomate durante el tratamiento a 300 MPa/ Temperatura ambiente/15 minutos.



Para los cálculos se emplearon los datos de composición del concentrado de tomate suministrados por el fabricante (Tabla 2.1) y se obtuvo la fracción másica de cada componente,  $m_i$ , definida como:

$$m_i = \frac{\text{Masa componente } i}{\text{Masa total de la muestra}} \quad \text{Ec.2. 29}$$

$$m_a + m_{ms} = 1 \quad \text{Ec.2. 30}$$

$$m_{ms} = m_p + m_g + m_c + m_f + m_{cen} \quad \text{Ec.2. 31}$$

donde  $m_a$ ,  $m_{ms}$ ,  $m_p$ ,  $m_g$ ,  $m_c$ ,  $m_f$ ,  $m_{cen}$  son las fracciones másicas de agua, materia seca, proteínas, grasas, , carbohidratos, fibras y cenizas, respectivamente

La densidad del concentrado de tomate, a 300 MPa y en función de la temperatura (de 273.16 K a 323.16 K), se obtuvo de acuerdo al modelo aditivo propuesto por Otero y col. (2009):

$$\frac{1}{\rho(p,T)} = \frac{m_a}{\rho_a(p,T)} + \frac{m_{ms}}{\rho_{ms}(p,T)} \quad \text{Ec.2. 32}$$

donde  $\rho_a$  y  $\rho_{ms}$  son las densidades del agua y de la materia seca respectivamente. La densidad del agua, en función de la presión y de la temperatura, se obtuvo según Otero y col. (2002). En cuanto a la densidad de la materia seca, dado que no se disponen datos a alta presión, se consideró independiente de ésta, y se obtuvo a partir de la densidad intrínseca de cada componente a presión atmosférica según:

$$\frac{m_{ms}}{\rho_{ms}(p_{atm}, T)} = \frac{m_p}{\rho_p(p_{atm}, T)} + \frac{m_g}{\rho_g(p_{atm}, T)} + \frac{m_c}{\rho_c(p_{atm}, T)} + \frac{m_f}{\rho_f(p_{atm}, T)} + \frac{m_{cen}}{\rho_{cen}(p_{atm}, T)} \quad \text{Ec.2. 33}$$

donde  $\rho_p(p_{atm}, T)$ ,  $\rho_g(p_{atm}, T)$ ,  $\rho_c(p_{atm}, T)$ ,  $\rho_f(p_{atm}, T)$  y  $\rho_{cen}(p_{atm}, T)$  son las densidades de las proteínas, grasas, carbohidratos, fibras y cenizas, respectivamente a presión

atmosférica y en función de la temperatura, obtenidas de acuerdo a Choi y Okos (1986) (Tabla 2.3).

Componente <i>i</i>	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )
Proteínas	$\rho_p = 1329.9 - 0.5185 \cdot T$
Grasas	$\rho_g = 925.59 - 0.41757 \cdot T$
Carbohidratos	$\rho_c = 1599.1 - 0.31046 \cdot T$
Fibras	$\rho_f = 1311.5 - 0.36589 \cdot T$
Cenizas	$\rho_{cen} = 2423.8 - 0.28063 \cdot T$

**Tabla 2. 3 Densidades, a presión atmosférica y en función de la temperatura, de los componentes de un alimento tomadas de Choi y Okos (1986).**

Dado que la fracción másica de materia seca es considerablemente menor que la del agua, el hecho de no tener en cuenta el efecto de la presión en la densidad de la misma puede asumirse como una simplificación.

El calor específico,  $c_p$ , del concentrado de tomate, a 300 MPa y en función de la temperatura (de 273.16 K a 323.16 K), se obtuvo de acuerdo al modelo aditivo propuesto por Otero y col. (2009):

$$c_p(p,T) = m_a \cdot c_{pa}(p,T) + m_{ms} \cdot c_{pms}(p,T) \quad \text{Ec.2. 34}$$

donde  $c_{pa}$  y  $c_{pms}$  son los calores específicos a presión constante del agua y de la materia seca respectivamente. El calor específico,  $c_p$ , del agua, en función de la presión y de la temperatura, se obtuvo según Otero y col. (2002). En cuanto al calor específico a presión constante de la materia seca, dado que no se disponen datos a alta presión, se consideró independiente de ésta, y se obtuvo a partir del calor específico intrínseco de cada componente a presión atmosférica según:

$$m_{ms} \cdot c_{pms}(p_{atm},T) = m_p \cdot c_{pp}(p_{atm},T) + m_g \cdot c_{pg}(p_{atm},T) + m_c \cdot c_{pc}(p_{atm},T) + m_f \cdot c_{pf}(p_{atm},T) + m_{cen} \cdot c_{pcen}(p_{atm},T) \quad \text{Ec.2. 35}$$

donde  $c_{pp}(p_{atm}, T)$ ,  $c_{pg}(p_{atm}, T)$ ,  $c_{pc}(p_{atm}, T)$ ,  $c_{pf}(p_{atm}, T)$  y  $c_{pcen}(p_{atm}, T)$  son los calores específicos de las proteínas, grasas, carbohidratos, fibras y cenizas, respectivamente, a presión constante y en función de la temperatura, obtenidos de acuerdo a Choi y Okos (1986).

Componente $i$	Calor específico a $p$ constante (J/kgK)
Proteínas	$c_{pp} = 2008.2 + 1.2089 \cdot T - 0.0013129 \cdot T^2$
Grasas	$c_{pg} = 1984.2 + 1.4733 \cdot T - 0.0048008 \cdot T^2$
Carbohidratos	$c_{pc} = 1548.8 + 1.9625 \cdot T - 0.0059399 \cdot T^2$
Fibras	$c_{pf} = 1845.9 + 1.8306 \cdot T - 0.0046509 \cdot T^2$
Cenizas	$c_{pcen} = 1092.6 + 1.8896 \cdot T - 0.0036817 \cdot T^2$

**Tabla 2. 4 Calor específico, a presión atmosférica y en función de la temperatura, de los componentes de un alimento tomados de Choi y Okos (1986).**

Dado que la fracción másica de materia seca es considerablemente menor que la del agua, el hecho de no tener en cuenta el efecto de la presión en el calor específico de la misma puede asumirse como una simplificación.

La conductividad térmica del concentrado de tomate, a 300 MPa y en función de la temperatura (de 273.16 K a 323.16 K), se obtuvo de acuerdo al modelo de media geométrica propuesto de acuerdo a Otero y col. (2009):

$$k(p, T) = \prod_{i=1}^n k_i(p, T)^{\varepsilon_i(p, T)} \tag{Ec.2. 36}$$

donde,  $\varepsilon_i$ , es la fracción de volumen de componente  $i$ , calculada según:

$$\varepsilon_i(p, T) = m_i(p, T) \cdot \frac{\rho(p, T)}{\rho_i(p, T)} \tag{Ec.2. 37}$$

La conductividad térmica del agua, en función de la presión y de la temperatura, se obtuvo de la base de datos del NIST. En cuanto la conductividad térmica de la materia seca, dado que no se disponen datos a alta presión, se consideró independiente

de ésta, y se obtuvo a partir la conductividad térmica intrínseca de cada componente a presión atmosférica (Tabla 2.5).

Componente <i>i</i>	Conductividad térmica (W/m·K)
Proteínas	$k_p = 0.17881 + 0.0011958T - 2.7178 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
Grasas	$k_g = 0.18071 - 0.0027604T - 1.7749 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
Carbohidratos	$k_c = 0.20141 + 0.0013874T - 4.3312 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
Fibras	$k_f = 0.18331 + 0.0012497T - 3.1683 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
Cenizas	$k_{cen} = 0.32962 + 0.0014011T - 2.9069 \cdot 10^{-6} T^2$

**Tabla 2. 5 Conductividad térmica, a presión atmosférica y en función de la temperatura, de los componentes de un alimento tomados de Choi y Okos (1986).**

Dado que la fracción másica de materia seca es considerablemente menor que la del agua, el hecho de no tener en cuenta el efecto de la presión en la conductividad térmica de la misma puede asumirse como una simplificación.

### **2.3.5 Modelización matemática**

En este trabajo de Tesis se obtuvo un modelo matemático que describe el fenómeno de transferencia de calor que tiene lugar durante el tratamiento a alta presión de una muestra de concentrado de tomate. Este modelo se resolvió de dos maneras distintas, que sólo difieren en las propiedades termodinámicas del concentrado de tomate empleadas. En el primer caso (Modelo Experimental) se emplearon las propiedades termodinámicas determinadas experimentalmente con las células construidas. En el segundo caso (Modelo Composición), se emplearon las propiedades estimadas a partir de la composición del alimento (Otero y col., 2009). Los resultados obtenidos en ambos casos se compararon entre sí para tener una medida del grado de confianza con que se pueden emplear las propiedades termodinámicas de los alimentos estimadas a partir de su composición.

## **Descripción del modelo**

El modelo matemático se realizó para predecir la evolución de la temperatura en la muestra durante el tratamiento a alta presión. En la mayoría de los trabajos en la literatura, para la modelización sólo se considera la muestra, el fluido presurizador y la vasija de alta presión. En este trabajo de Tesis, sin embargo, se consideró también el contenedor de muestras; ya que, algunos autores han demostrado recientemente la importancia de considerar los intercambios de calor entre éste y el fluido presurizador (Otero y col., 2002; Hartman y col., 2004).

Debido a la simetría rotacional existente, se utilizaron coordenadas cilíndricas, y se planteó un modelo con simetría axial en 2D considerando una mitad del dominio entero. En la Figura 2.17 se representa el dominio de trabajo completo en el plano  $(r, z)$  caracterizado por  $0 \leq r \leq R$  y  $0 \leq z \leq L$  donde  $R$  es el radio del equipo de alta presión (hasta el serpentín de termostatación) y  $L$  es la altura del equipo.

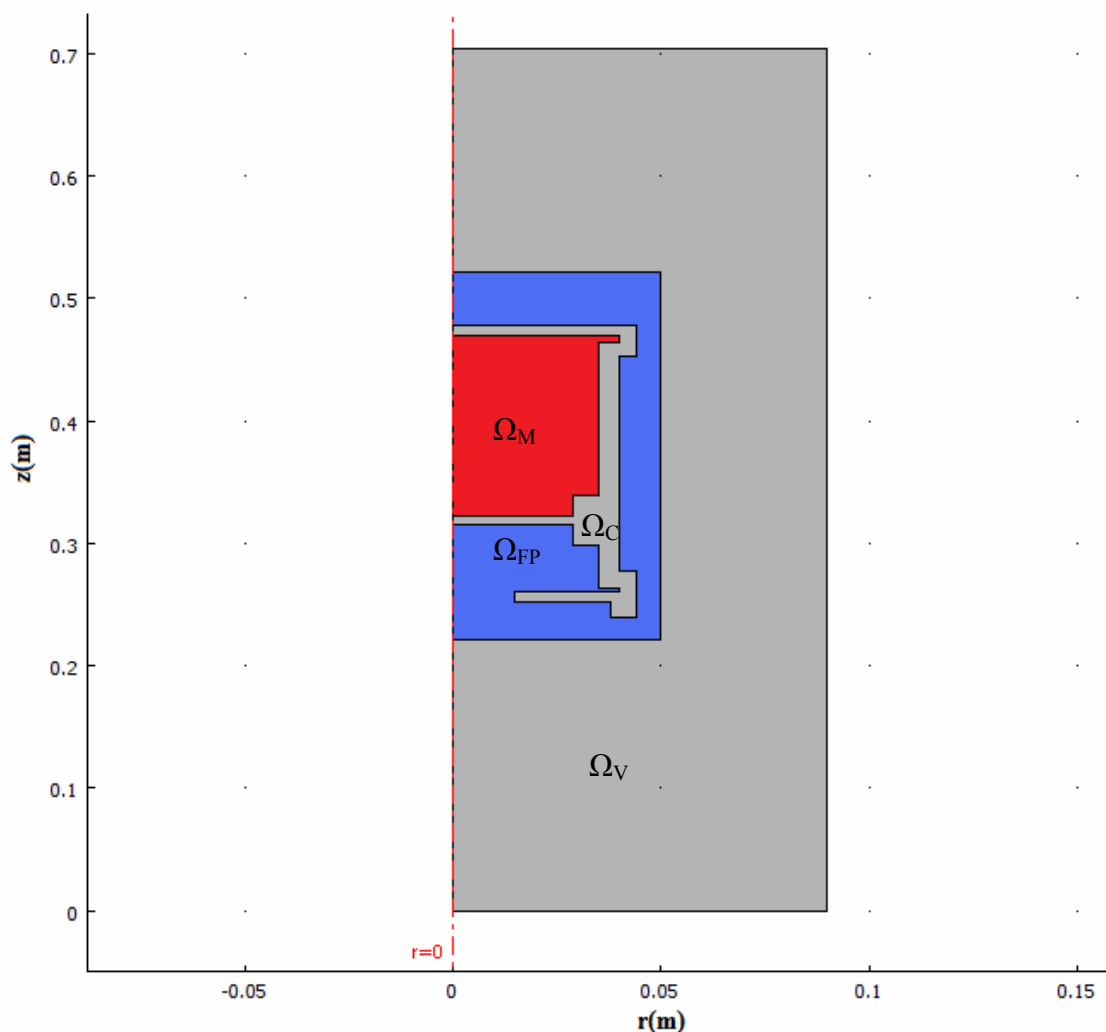


Figura 2. 17 Dominio geométrico considerado en el modelo matemático.

Debido a la compresión/expansión, el pistón del contenedor (Figura 2.14c) se desplaza, variando los sub-dominios de la muestra  $\Omega_M$  y del fluido presurizador  $\Omega_{FP}$ . Sin embargo, para la modelización, se consideró a modo de simplificación que estos sub-dominios se mantenían constantes

El dominio total  $\overline{\Omega}$  queda definido, por lo tanto, por cuatro sub-dominios bidimensionales:

$$\overline{\Omega} = \overline{\Omega_M \cup \Omega_C \cup \Omega_{FP} \cup \Omega_V} \quad \text{Ec.2. 38}$$

donde:

- $\Omega_M$ : dominio donde se encuentra localizada la muestra (concentrado de tomate).

- $\Omega_C$ : dominio donde se encuentra el contenedor cilíndrico de la muestra (acero inoxidable).
- $\Omega_{FP}$ : dominio ocupado por el fluido presurizador (agua).
- $\Omega_V$ : dominio de las paredes de la vasija de alta presión (acero inoxidable).

## Conducción

La ecuación de calor de conducción para modelizar el proceso fue:

$$\rho \cdot c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (k \cdot \nabla T) = Q_p, \text{ en } \Omega \quad \text{Ec.2. 39}$$

donde  $\rho$  ( $\text{kg/m}^3$ ) es la densidad,  $c_p$  ( $\text{J/kg K}$ ) es el calor específico a presión constante,  $k$  ( $\text{W/m}\cdot\text{K}$ ) es la conductividad térmica,  $T$  ( $\text{K}$ ) es la temperatura y  $t$  ( $\text{s}$ ) es el tiempo.  $Q_p$  ( $\text{W/m}^3$ ) representa la generación/reducción de calor debida a la compresión/expansión y se calculó a partir de la Ec. 1.9.

Reordenando la Ec. 1.11, se obtuvo:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\alpha \cdot T \cdot v}{c_p} \quad \text{Ec.2. 40}$$

Asumiendo un cambio de temperatura isoentrópico durante la compresión, y considerando variaciones de  $T$  y  $p$ :

$$Q_p = m \cdot c_p \cdot \Delta T = \alpha \cdot T \cdot \Delta p \quad \text{Ec.2. 41}$$

donde  $m$  ( $\text{kg/m}^3$ ) es masa por unidad de volumen y  $\Delta T$  ( $\text{K/s}$ ) es la variación de temperatura por segundo. La aproximación numérica permite considerar los efectos de los gradientes de temperatura causados por la transferencia de calor a través de la pared de la vasija de alta presión durante los periodos de cambio de presión en condiciones no adiabáticas (Otero y col., 2000).

## **Convección**

Después de la compresión, los incrementos de temperatura experimentados en la muestra y en el fluido de presurización inducen intercambios de calor entre la muestra, el fluido y las paredes de la vasija de alta presión. Ello provoca una distribución inhomogénea de temperatura que conlleva a una distribución de densidad inhomogénea en el fluido presurizador. Estas diferencias de densidad dan lugar al movimiento del fluido con lo que se produce una transferencia de calor mediante el mecanismo de convección libre. De este modo, esta parte del proceso de alta presión está caracterizada por una redistribución del momento y de la energía que no puede ser descrita únicamente con la densidad, la temperatura y la presión como parámetros termodinámicos. El movimiento del fluido influye fuertemente en la distribución espacial de la temperatura en la etapa del proceso que transcurre bajo presión (Pehl y col., 2000).

Considerando el mecanismo de convección libre y al fluido de presurización como no isotermo, la ecuación de conservación de la cantidad de movimiento viene dada por la Ec. 1.34 en  $\Omega_{FP}$  y la ecuación de conservación de la masa (o ecuación de continuidad) por la Ec.1.35 en  $\Omega_{FP}$

Finalmente, considerando que la transferencia de calor en el proceso tiene lugar mediante los mecanismos de conducción y convección libre, la ecuación del calor viene dada por la Ec. 1.33 en  $\Omega$ .

Como *condición inicial* se consideró que todo el dominio  $\Omega$  tenía una temperatura uniforme, igual a la temperatura medida por los termopares situados en el equipo de alta presión al principio de los experimentos, tras dos horas de atemperamiento:

$$\text{Para } t=0, T = T_0 = 294.47 \text{ K } \forall r \forall z \quad \text{Ec.2. 42}$$

En el modelo se consideraron además las siguientes *condiciones de contorno*:

- En el eje  $r = 0$ , se asume la condición de simetría



$$-k \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad \forall z \forall t > 0 \quad \text{Ec.2. 43}$$

- En el contorno refrigerado, se asumió una condición tipo Dirichlet

$$T \Big|_{r=R} = T_{refrig} = 294.08 \text{ K} \quad \forall t > 0; 0.2 < z < 0.5 \quad \text{Ec.2. 44}$$

donde  $T_{refrig}$  es la temperatura de refrigeración del baño del equipo de alta presión.

- En los contornos aislados térmicamente:

$$-k \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0 \quad \forall z \forall t > 0, \quad \text{Ec.2. 45}$$

- En el fondo de la vasija de alta presión:

$$-k \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad \forall r \forall t > 0 \quad \text{Ec.2. 46}$$

- En la parte superior de la vasija de alta presión se asumió una condición de contorno tipo Newman. Esta parte no está aislada, y; por tanto, hay un flujo convectivo debido a la temperatura de los alrededores ( $T_{amb}$ ):

$$-k \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=L} = h \cdot (T_{amb} - T) \quad \forall r \forall t > 0 \quad \text{Ec.2. 47}$$

donde  $T_{amb} = 294.16 \text{ K}$  y  $h$ , el coeficiente de transferencia de calor superficial, se tomó como  $28 \text{ W/m}^2\text{K}$  (Necati, 1979; Guignon y col., 2006; Otero y col., (2007).

En el sub-dominio  $\Omega_{FP}$ , correspondiente al fluido presurizador, donde existe convección se consideró además:

- En el eje  $r = 0$  se consideró una condición de simetría axial tal que en  $t=0$  se consideró el vector velocidad cero,  $u_f=0$ .
- La velocidad del fluido de presurización situado pegado a las paredes de la vasija de alta presión se consideró igual a cero, lo que implica una condición de contorno de “no deslizamiento”.

Se eligió un mallado fino, especialmente en los bordes del fluido presurizador, para resolver el problema, con un total de 2355 elementos. Además se comprobó que la solución fuese independiente del mallado.

A la vista de las ecuaciones, las propiedades termodinámicas necesarias para el modelo en el sub-dominio  $\Omega_{FP}$ , correspondiente al fluido presurizador, son: el calor específico a presión constante,  $c_p$ , la conductividad térmica,  $k$ , la densidad,  $\rho$ , y la viscosidad,  $\eta$ . Estas propiedades termodinámicas se tomaron de la base de datos del National Institute of Standards and Technology (NIST). La densidad, el calor específico a presión constante, la conductividad térmica y la viscosidad se tomaron en función de la temperatura y a la presión de 300 MPa. El coeficiente de expansión térmica, involucrado en la etapa de la compresión (Ec. 2.41), se expresó en función de la presión y de la temperatura. A la Ec.2.41 se le denomina “término fuente” y es el calor que se genera debido a la compresión, las variables de las que depende son la presión, la temperatura y el coeficiente de expansión térmica, por lo que es más real considerar la variación de  $\alpha$  con la presión y con la temperatura.

Por otra parte, en el dominio de la muestra de concentrado de tomate ( $\Omega_M$ ) es necesario la densidad, el calor específico a presión constante y la conductividad térmica en función de la temperatura y a la  $p = 300$  MPa. El coeficiente de expansión térmica se expresó en función de la presión y de la temperatura. Para el Modelo Experimental, se tomaron los valores de  $\rho$ ,  $c_p$  y  $\alpha$  determinados experimentalmente en este trabajo de Tesis. En cuanto a  $k$ , dado que experimentalmente sólo se realizaron medidas a dos temperaturas y no se obtuvieron resultados fiables debido a la calibración de la sonda a alta presión, se tomaron los valores obtenidos a partir de los modelos de Otero y col. (2009). Para el Modelo Composición, todas las propiedades se obtuvieron partir de la composición según los modelos realizados por Otero y col. (2009). Finalmente, las propiedades termodinámicas del acero inoxidable de la vasija de alta presión y del

contenedor de muestra cilíndrico (sub-dominios  $\Omega_V$  y  $\Omega_C$ ) se consideraron constantes (Lide, 2008-2009).

### **2.3.6 Software**

Las simulaciones se realizaron utilizando el método de elementos finitos para resolver las ecuaciones de transferencia de calor que definen el problema en el dominio  $\Omega$ . Se utilizó el software comercial COMSOL MULTIPHYSICS<sup>®</sup> VERSION 3.5 (COMSOL AB, Suecia).

## **Bibliografía**

**Chen, C-T., Fine, R.A. and Millero, F. J. (1977).** The equation of state of pure water determined from sound speeds. *The Journal of Chemical Physics*. Vol. 66, Issue 5, pp. 2142-2144.

**Choi, Y., and Okos, M. R. (1986).** Effects of temperature and composition on the thermal properties of food. *Food Engineering and Process Applications. Transport phenomena*. Vol. 1. pp 93-101. Maguer, M. L., and Jelen, P., Eds., Elsevier Applied Science, London.

**Davis, L. A. and Gordon, R. B. (1967).** Compression of mercury at high pressure. *The Journal of Chemical Physics*. Vol. 46, Issue 7, pp. 2650-2880.

**Daridon, J. L., Lagrabette, A., and Lagourette, B. (1998).** Speed of sound, density, and compressibilities of heavy synthetic cuts from ultrasonic measurements under pressure. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Vol. 30, pp. 607-623.

**Dutour, S., Lagourette, B. y Daridon, J. L. (2001).** High-pressure speed of sound and compressibilities in heavy normal hydrocarbons : n-C<sub>23</sub>H<sub>48</sub> and n-C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Vol. 33, pp. 765-774.

**Guignon, B., Ramos, A. M., Infante, J. A., Díaz, J. M., and Sanz, P. D. (2006).** Determining thermal parameters in the cooling of a small high-pressure freezing vessel. *International Journal of Refrigeration*. Vol. 29, pp. 1152-1159.

**Guignon, B., Aparicio, C., Otero, L. and Sanz P.D. (2009).** Volumetric properties of sunflower and olive oils at temperature between 15 and 55°C under pressure up to 350 MPa. *High Pressure Research*. Vol. 29, No. 1, pp. 38-45.

**Hartmann, C., Schuhholtz, J. P., Kitsubun, P., Chapleau, N., Le Bail, A. and Delgado, A. (2004).** Experimental and numerical analysis of the thermofluidynamics in a high-pressure autoclave. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. Vol. 5 (4), pp. 399-411.

**Hayward, A. T. J. (1967).** Compressibility equations for liquids: a comparative study. *British Journal of Applied Physics*. Vol. 18, pp. 965-977.

**Hayward, A. T. J., (1969).** Experimental Verification at High Pressure of the Relationship between Compression, Density and Sonic Velocity. *Nature*. Vol. 221, 1047.

**Lide, David R ,89<sup>th</sup> Edition (2008-2009).** Handbook of Chemistry and Physics.

**Mikhailov G. M., Mikhailov V.G., Reva L. S., and Ryabchuk G. V. (2005).** Precision fitting of the temperature dependence of density and prediction of the thermal expansion coefficient of liquids. *Russian Journal of Applied Chemistry*. Vol. 78 (7), pp. 1067-1072.

**National Institute of Standards and Technologies (NIST),** <http://webbook.nist.gov> . 2008 USA.

**Necati Özisik M. (1979).** Transferencia de calor. McGrawHill

**Otero, L., Molina-Garcia, A.D. and Sanz, P. D. (2000).** Thermal effects in foods during quasi-adiabatic pressure treatments. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. Vol. 1(1), pp. 119-126.

**Otero L., Molina-García A.D., and Sanz P.D. (2002).** Some Interrelated Thermophysical Properties of Liquid Water and Ice. I. A User-Friendly Modeling Review for Food high-Pressure Processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. Vol. 42 (4). pp. 339-352.

**Otero, L., Ramos, A.M., de Elvira, C. and Sanz, P. D. (2007).** A model to design high-pressure processes towards an uniform temperature distribution. *Journal of Food Engineering* 78, pp. 1463-1470.

**Otero, L., Guignon, B., Aparicio, C. and Sanz, P.D. (2009).** Modeling thermophysical properties of food under high pressure. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. (En imprenta).

**Pecar, D. and Dolecek, V., (2003).** Isothermal compressibilities and isobaric expansibilities of pentane, hexane, heptane and their binary and ternary mixtures from density measurements. *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 211, pp. 109-127.

**Pehl, M., Werner, F., and Delgado, A. (2000)** First visualization of temperature fields in liquids at high pressure using thermochromic liquid crystals. *Experiments in Fluids*. Vol. 29, pp. 302-304.

**Petit J. P., Tufeu R. and Le Neindre B. (1983).** Determination of the Thermodynamic Properties of Water from measurements of the speed of sound in the

temperature range 251.15-293.15 K and pressure range 0.1-350 MPa. International Journal of Thermophysics. Vol. 4. Issue 1., pp. 35-50.

**Sun, T. F., Ten Seldam, C. A., Kortbeek, P. J., Trappeniers N. J. Y and Biswas, N. (1988a).** Acoustic and Thermodynamic Properties of Ethanol from 273.15 to 333.15 K and up to 280 MPa. Physics and Chemistry of Liquids. Vol. 18, pp 107-116.

**Sun, T. F., Biswas, S. N., Trappeniers N. J. and Ten Seldam, C. A (1988b).** Acoustic and Thermodynamics Properties of Methanol from 273 to 333 K and at Pressures to 280 MPa. Journal of Chemical and Engineering Data. Vol. 33, pp. 395-398.

---

## **Capítulo 3**

### **Resultados y Discusión**

### **3.1 Diseño, construcción y puesta a punto de células de medida de propiedades termodinámicas**

#### **3.1.1 Diseño, construcción y puesta a punto de una célula de medida de propiedades volumétricas a alta presión.**

##### **3.1.1.1 Diseño y construcción**

Se diseñó una célula capaz de medir la variación del volumen de una muestra líquida sometida a un cambio de presión. Esta célula consiste en un contenedor de muestra cilíndrico con un pistón alojado en su interior y un sensor de medida del desplazamiento de este pistón. Tal y como se mencionó en el capítulo de Material y Métodos, la célula va alojada en un cabezal que se acopla en el equipo de alta presión de laboratorio descrito en el apartado 2.1.1. Las dimensiones de la célula vienen; por tanto, condicionadas por el reducido tamaño de la vasija de este equipo (diámetro = 30 mm; altura = 64 mm) que limitan considerablemente el tamaño de muestra a emplear. Dado el pequeño volumen de ésta, el sensor de medida de desplazamiento del pistón ha de tener una alta resolución y es muy importante evitar que quede aire en el contenedor de muestra. Por este motivo, en el diseño de la célula se tuvo particular interés en que la superficie interior del contenedor estuviera perfectamente pulida, evitando cualquier defecto que pudiera hacer que el aire se quedara atrapado. Además, el contenedor se diseñó con un sistema de purga. Por otra parte, se tuvo especial cuidado en que todas las piezas de la célula se pudieran limpiar y reemplazar con facilidad. Por supuesto, los materiales de la célula fueron los adecuados para resistir la presión de trabajo y para soportar varios ciclos de tratamiento.

Teniendo en cuenta todas las consideraciones anteriores, se diseñó la célula que se muestra en la Figura 3.1.



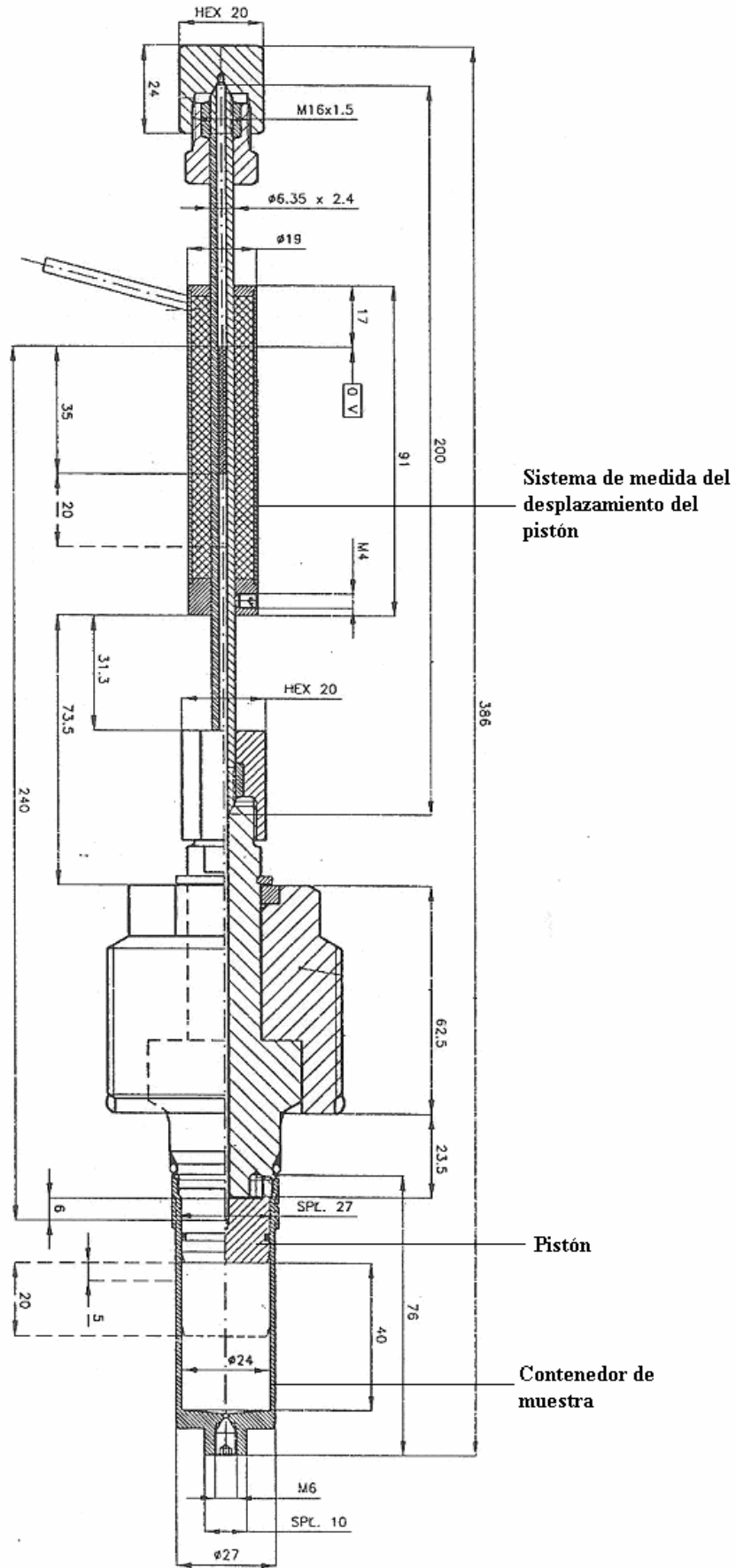
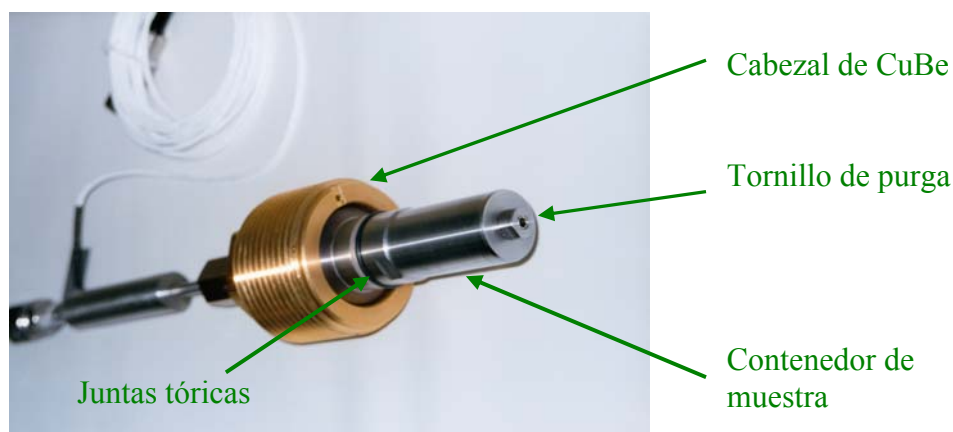


Figura 3. 1 Plano de la célula de medida de propiedades volumétricas a alta presión

Esta célula se construyó en el Instituto de Física de Altas Presiones de la Academia Polaca de Ciencias, Varsovia (Polonia). Tiene una presión máxima de trabajo de 350 MPa. El intervalo de temperatura que admite va desde 233.16 K hasta 353.16 K. y su volumen es de 40 ml.

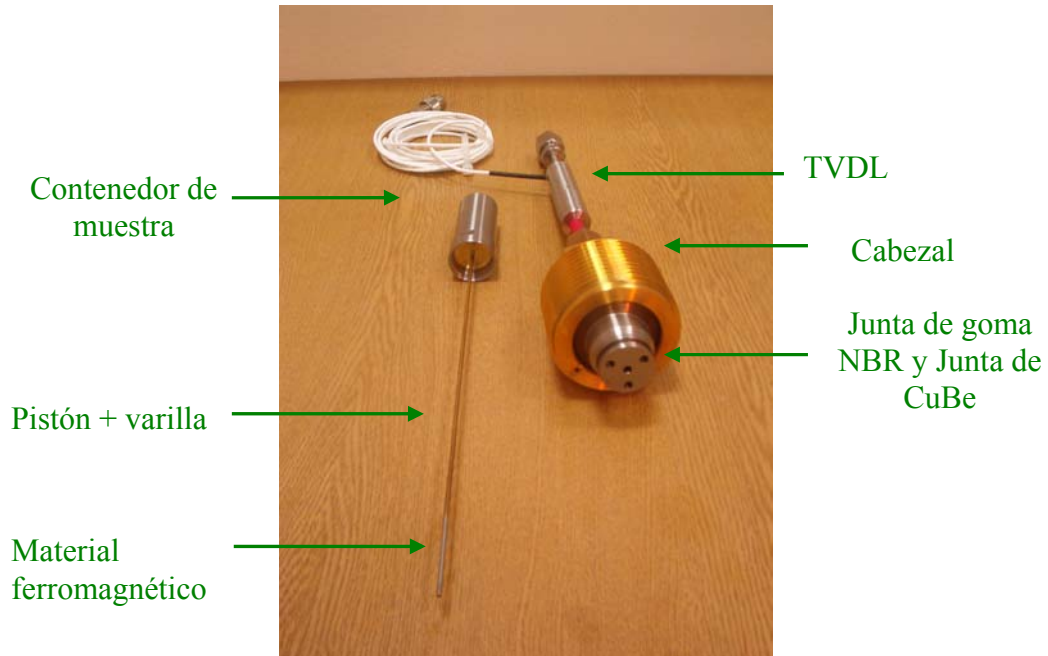
Tal y como se observa en las Figuras 3.2 y 3.3, la célula consta de:



**Figura 3. 2 Célula de medida de propiedades volumétricas con el contenedor de muestra montado en el cabezal.**

- Un contenedor de muestra, de acero inoxidable, de 24 mm de diámetro interior, una altura de 40 mm y un volumen máximo de 18 ml. Dispone de un tornillo de purga en la parte inferior asegurando así la correcta evacuación de aire en la muestra.
- Un pistón flotante de latón, alojado dentro del contenedor de muestra, con una varilla de 2 mm de diámetro provista de un material ferromagnético (ferrita) en su parte superior. El pistón transmite a la muestra la presión ejercida por el líquido presurizador y posee una junta tórica de goma NBR a su alrededor para garantizar la estanqueidad del contenedor (Figuras 3.2).
- Un cabezal de acero inoxidable 1.4542 (AISI 630) de una aleación de cobre-berilio (CuBe). Dispone de dos juntas tóricas: una antiextrusión, de una aleación de CuBe cubierta de indio, y otra de goma NBR (Figuras 3.2 y 3.3). En la parte superior del cabezal se encuentra el Transformador Diferencial de Variable Lineal (TDVL, Peltron Ltd.), que es el sensor que mide el desplazamiento del pistón tras una variación de presión o de temperatura. La varilla del pistón

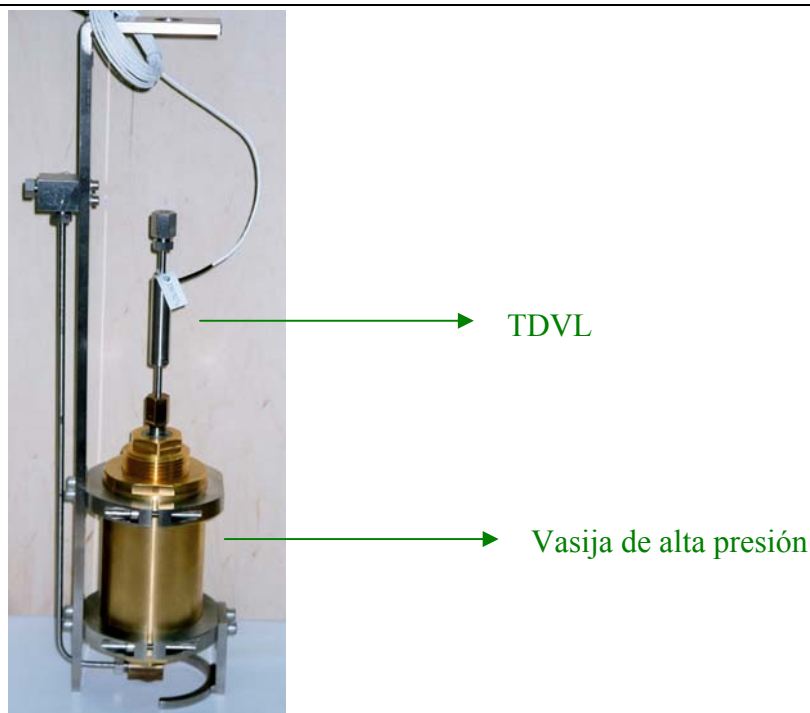
flotante se introduce en el TDVL de manera que el material ferromagnético se queda dentro de los bobinados del TDVL (Figuras 2.6 y 3.3).



**Figura 3. 3 Célula de medida de propiedades volumétricas con el contenedor de muestras separado del cabezal para observar el pistón flotante con la varilla.**

El sistema TDVL da una respuesta en voltios frente al desplazamiento del pistón debido a un cambio de temperatura o de presión. El máximo desplazamiento del pistón es de 20 mm, lo que corresponde a un voltaje máximo de 10 V del TDVL.

Para la instalación de la célula de medida de propiedades volumétricas en la vasija de alta presión fue necesaria la sustitución del cabezal básico superior original, que hace de cierre de la vasija, por el correspondiente a esta célula (Figura 3.4).



**Figura 3. 4 Vasija de alta presión con cabezal: célula de medida de propiedades volumétricas.**

### **3.1.1.2 Puesta a punto**

En la etapa de puesta a punto se llevó a cabo la calibración del TDVL. Además, se realizaron distintos experimentos con agua destilada y desgasificada que permitieron calibrar la célula de medida de propiedades volumétricas y diseñar un protocolo de trabajo.

#### **3.1.1.2.1 Calibración del Transformador Diferencial de Variable Lineal**

Para obtener una relación entre el desplazamiento del pistón flotante en términos de longitud,  $D(\text{mm})$ , y el voltaje de salida,  $V_s(\text{V})$ , se llevó a cabo una calibración con patrones cilíndricos de espesor conocido, tal y como se describe en el apartado 2.1.2 del Capítulo de Material y Métodos.

Dado que durante la etapa de puesta a punto se varió el cero del TDVL (debido a diversas averías de la célula) fue necesario llevar a cabo dos calibraciones diferentes. En la Tabla 3.1 se muestran los desplazamientos provocados en el pistón con los patrones y los voltajes de salida inducidos en cada caso para ambas calibraciones.

---

Agua 1		Agua 2	
<i>D</i> (mm)	<i>V<sub>s</sub></i> (V)	<i>D</i> (mm)	<i>V<sub>s</sub></i> (V)
0.00	0.012	0.00	0.092
2.09	1.047	1.02	0.598
3.12	1.605	2.07	1.130
5.14	2.605	3.08	1.702
7.23	3.670	5.13	2.673
8.26	4.209	6.15	3.223
10.27	5.197	8.26	4.276
12.37	6.250	10.26	5.271
15.40	7.792	11.28	5.781
17.50	8.845	13.32	6.860
20.51	10.33	15.39	7.868
		16.40	8.434
		18.06	9.500
		20.53	10.411

---

**Tabla 3. 1** Valores del voltaje inducido en el TDVL (*V<sub>s</sub>*) debido al desplazamiento (*D*) del pistón flotante. Temperatura ambiente = 298.16 K

Los valores de la Tabla 3.1 se ajustaron a las rectas de las Ec. 3.1 y Ec.3.2.

La Ec.3.1 se utilizó para calcular el desplazamiento del pistón en los experimentos de puesta a punto con agua para las isoterms 273.16 K, 283.16 K y 293.16 K.

$$D(\text{Agua 1}) = 1.984 \cdot V_s - 0.039; \quad r^2 = 1 \quad \text{Ec.3. 1}$$

La Ec.3.2 se utilizó para calcular el desplazamiento del pistón en los experimentos de puesta a punto con agua para las isoterms 303.16 K, 313.16 K y 323.16 K.

$$D(\text{Agua 2}) = 1.964 \cdot V_s - 0.161, \quad r^2 = 1 \quad \text{Ec.3. 2}$$

### **3.1.1.2.2 Sistema experimental**

El sistema experimental con la célula de medida de propiedades volumétricas queda como se muestra en la Figura 3.5. El agua del tanque termostático cubre toda la vasija de alta presión, hasta justo la parte inferior del TDVL.

La presión procedente de la bomba hidráulica actúa sobre el pistón y éste transmite hidrostáticamente la presión a la muestra. Todo el contenedor de muestra se encuentra rodeado de fluido presurizado. De esta manera, la muestra se encuentra bajo presión y el volumen de la muestra varía al variar aquella.

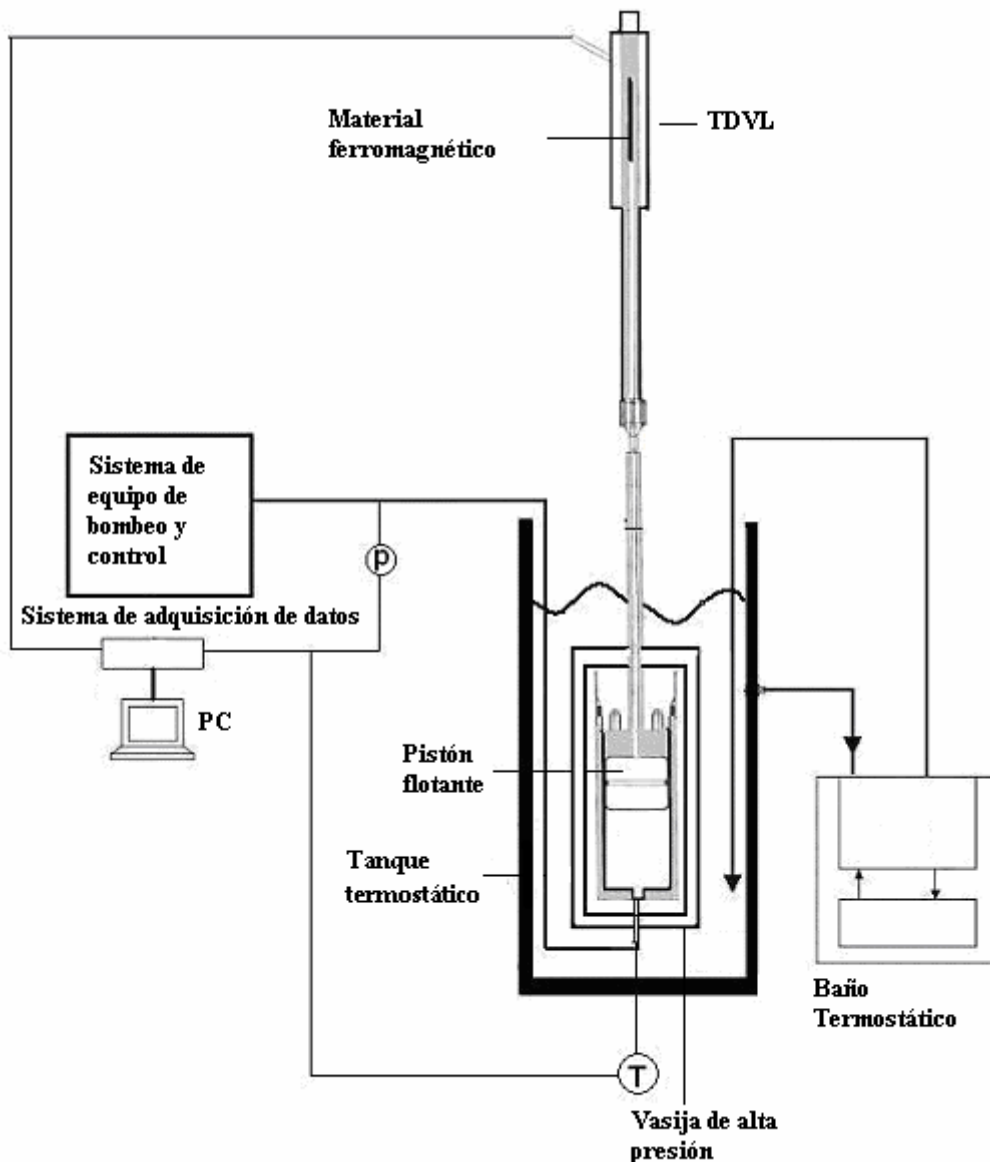
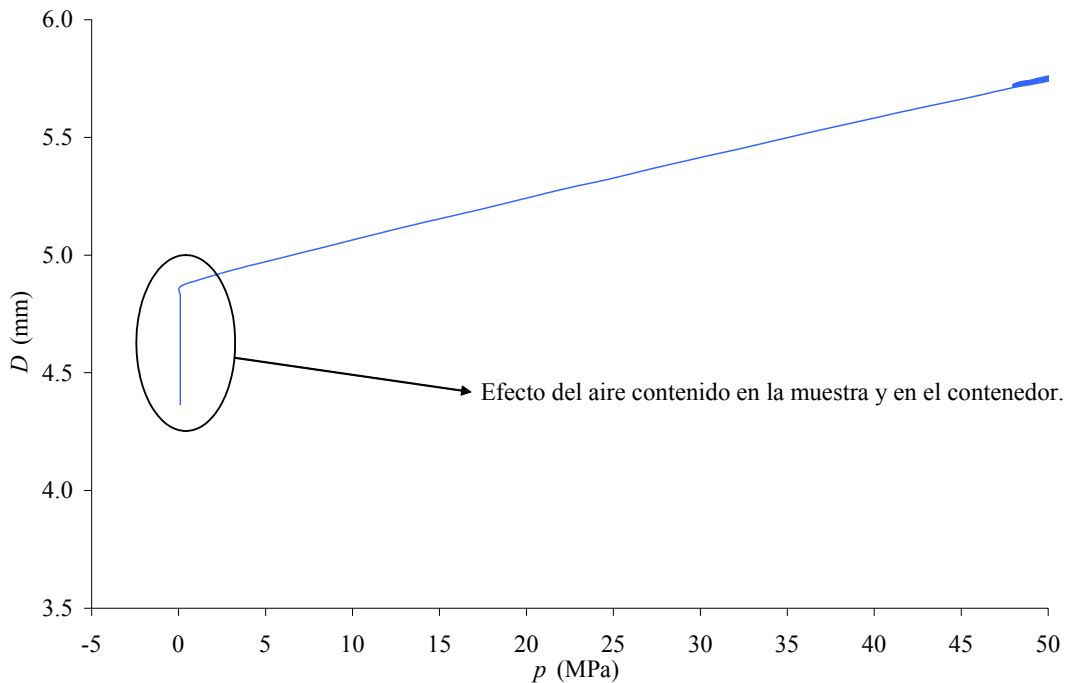


Figura 3. 5 Sistema experimental para la medida del cambio de volumen (tomado de Aparicio y col., 2007).

### 3.1.1.2.3 Efecto del aire contenido en la muestra

En el inicio de cada experimento de puesta a punto de la célula, se observó un aumento del desplazamiento del pistón desproporcionado desde presión atmosférica hasta 2 MPa, en comparación con la variación a presiones más altas. A modo de ejemplo, en la Figura 3.6 se representa la evolución del desplazamiento del pistón frente a la presión, desde 0.1 MPa hasta 50 MPa, para un experimento con agua a 273.16 K. La reducción del volumen desde 0.1 MPa hasta 2 MPa fue del orden de 1%/MPa,

mientras que a partir de 5 MPa, la reducción del volumen fue de aproximadamente 0.05%/MPa; es decir, unas 20 veces menor.



**Figura 3. 6 Efecto del aire en el desplazamiento del pistón durante la presurización de una muestra de agua a  $T = 273.16$  K.**

Este efecto se atribuyó al aire contenido en la muestra y en el contenedor. Es bien sabido que los gases son más compresibles que los líquidos. Así, la compresión del aire desde 0.1 MPa hasta 2 MPa es del 50 %/MPa, mientras que a partir de 5 MPa, el volumen del aire se reduce en 15%/MPa (The Engineering ToolBox, 2005). Considerando el comportamiento del aire como el de un gas ideal, se tiene que:

$$V = \frac{nRT}{p} \tag{Ec.3. 3}$$

donde  $n$  es el número de moles,  $R$  es la constante de los gases (8.31 J/mol·K),  $V$  es el volumen,  $T$  es la temperatura y  $p$  es la presión.

Sustituyendo la Ec.3.3 en la Ec.1.5, que define el coeficiente de compresibilidad isotérmica,  $k_T$ , se obtiene:



---

$$k_T = \frac{-1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}$$

Ec.3. 4

Esta ecuación indica cómo la compresibilidad de los gases es inversamente proporcional a la presión (Aguilar, 1989). A presiones altas el valor de la compresibilidad disminuye significativamente en un gas ideal, y por aproximación en el aire. Por lo tanto, a medida que aumenta la presión, el aire inmerso en el contenedor y en la muestra no debería de influir sustancialmente en los resultados; ya que, su compresibilidad es inversamente proporcional a la presión.

Hayward (1971) hizo un estudio del error en el cálculo del volumen específico a bajas presiones determinado por numerosos autores en células similares a la diseñada en esta Tesis (Adams, 1931; Bridgam, 1935; Kell y Whalley, 1965; etc.). Resaltó la importancia del aire atrapado en el interior del contenedor de muestra y la conclusión a la que llegó fue que si en los primeros MPa (1-2) hay un cambio de volumen desproporcionado en la muestra, la existencia de aire es una evidencia. Como posible solución ante este problema, propuso rellenar el contenedor de muestra con el líquido desgasificado.

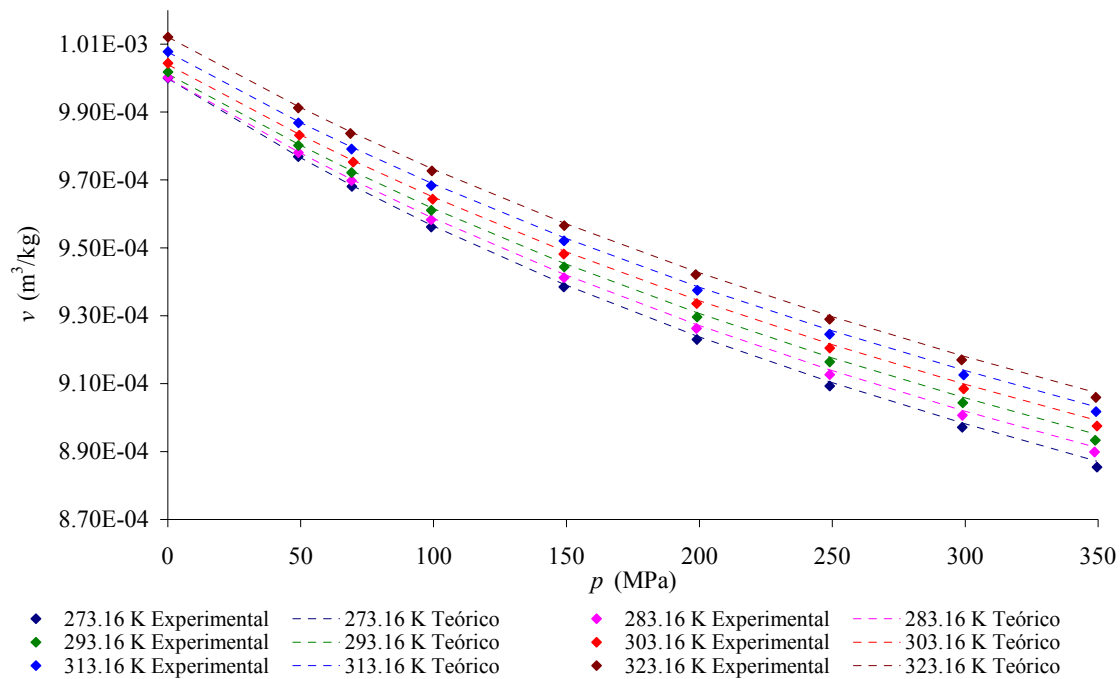
Por todo esto, en el caso concreto de este trabajo de Tesis, se concluye que la reducción drástica de volumen observada en los experimentos desde 0.1 MPa hasta 2 MPa se debe al aire inmerso tanto en el contenedor de muestra como en la propia muestra. Por lo tanto, se deduce que no se puede medir el volumen específico de la muestra a presión atmosférica directamente con la célula de medida de propiedades volumétricas. Por ello, tal y como se mencionó anteriormente, la medida a presión atmosférica se llevó a cabo con el densímetro Anton Paar 5000 (apartado 2.2.2). Como se establece en el apartado 2.1.2, el aumento de presión se realizó en pasos de 50 MPa, y a esta presión ya no existe el problema del aire (Figura 3.6).

#### **3.1.1.2.4 Calibración de la célula de medida de propiedades volumétricas.**

Para la calibración de la célula se llevaron a cabo una serie de determinaciones experimentales del volumen específico del agua a alta presión y distintas temperaturas, dado que ésta es una sustancia cuyas propiedades a alta presión son bien conocidas (Otero y col., 2002 y Ter Minassian y col., 1981, entre otros).

Tal y como se comentó en el apartado 2.1.2 de Material y Métodos, para los cálculos se empleó como volumen de partida el volumen específico del agua a presión atmosférica,  $v_0(T)$ , calculado a partir de Otero y col. (2002). Los valores del volumen específico del agua a alta presión obtenidos experimentalmente ( $v_{experimental}$ ) se muestran en la Tabla C.1 (Apéndice C) junto con los valores teóricos ( $v_{teórico}$ ) calculados según Otero y col. (2002). El error cometido por la célula en sus medidas se estableció como la diferencia entre ambos ( $v_{teórico} - v_{experimental}$ ) y se muestra también en la Tabla C.1. (Apéndice C)

En la Figura 3.7 se muestran gráficamente los valores del volumen específico del agua obtenidos experimentalmente (♦) junto con los valores teóricos (líneas discontinuas).



**Figura 3. 7 Volumen específico del agua experimental y teórico (Otero y col., 2002).**

Los valores experimentales muestran claramente como el volumen específico del agua disminuye cuando se aumenta la presión y/o disminuye la temperatura. Sin embargo, el  $v_{experimental}$  del agua medido con la célula de propiedades volumétricas fue siempre menor que el  $v_{teórico}$ . El error cometido en las medidas aumentó, además, al aumentar la presión pero fue independiente de la temperatura (Tabla C.1, Apéndice C).

Por lo tanto, para cada presión de trabajo, se calculó el error medio a partir de las medidas hechas a las distintas temperaturas y los resultados obtenidos se ajustaron a la siguiente ecuación:

$$\text{Error } v(p) = -2.544 \cdot 10^{-7} + 1.268 \cdot 10^{-8} p - 4.052 \cdot 10^{-11} p^2 + 5.561 \cdot 10^{-14} p^3 \quad \text{Ec.3. 5}$$

Esta ecuación se empleará como la ecuación de calibración de la célula de medida de propiedades volumétricas en todas las determinaciones realizadas.

La exactitud (Ec.2.10) media de las medidas realizadas fue de 0.095%. La exactitud se calculó a partir de la diferencia entre los valores del volumen específico determinados experimentalmente y los valores tomados de Otero y col. (2002).

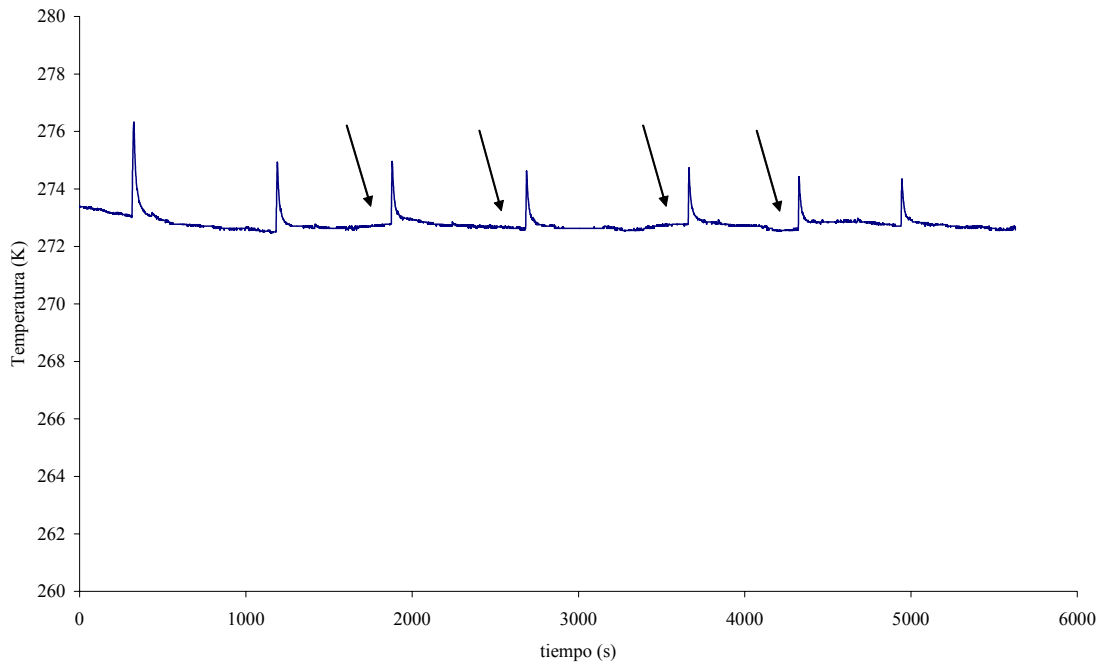
### **3.1.1.2.5 Protocolo para la medida de volumen específico a alta presión**

Tras los distintos experimentos de puesta a punto con agua destilada se elaboró el siguiente protocolo para la medida del volumen específico de muestras líquidas a alta presión:

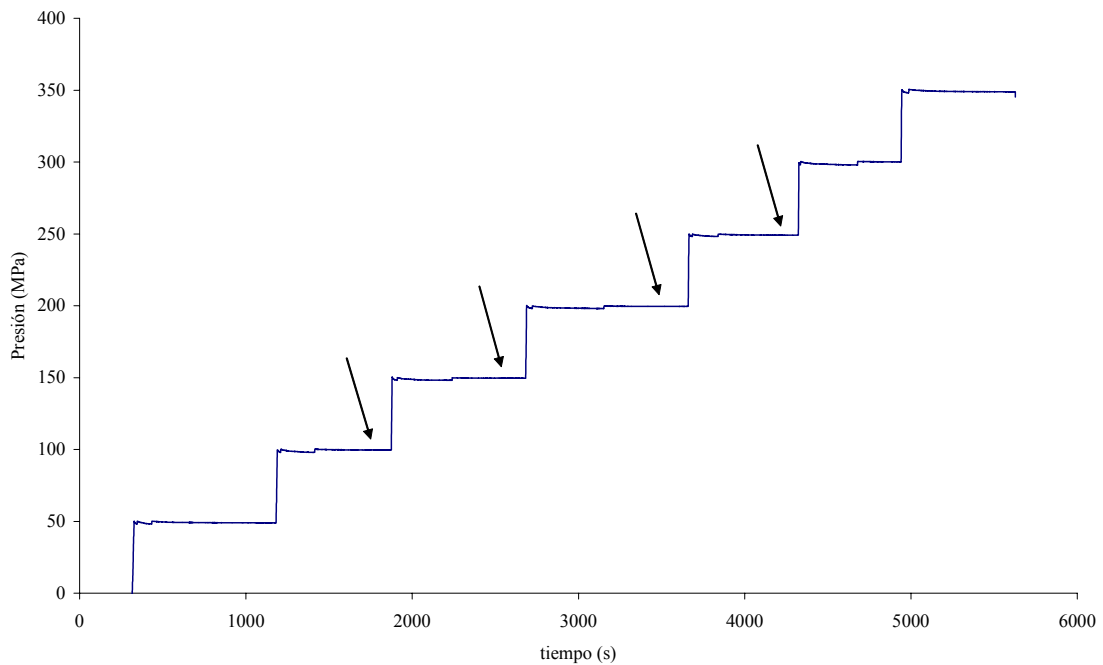
- I. Desgasificar la muestra, siempre y cuando sea posible.
- II. Pesarse el contenedor vacío junto con el pistón (Figura 3.3) y anotar su masa ( $m_{\text{(contenedor + pistón)}}$ ).
- III. Llenar el contenedor de muestra hasta un volumen máximo de 18 ml. Si el volumen supera esa cantidad, el material ferromagnético del final de la varilla del pistón flotante (Figura 3.3), se sale de la zona donde se encuentran los bobinados (Figura 2.9), por lo que la medida no se puede realizar.
- IV. Introducir el pistón con la varilla en el contenedor de la muestra.
- V. Desenroscar cuidadosamente el tornillo de purga, situado en el fondo del contenedor (Figura 3.2) y presionar ligeramente el pistón sobre la muestra para dejar salir el posible aire ocluido.
- VI. Pesarse de nuevo el conjunto contenedor-muestra-pistón y anotar la masa ( $m_{\text{(contenedor + pistón + muestra)}}$ ).
- VII. Calcular la masa de muestra ( $m$ ) en el interior del contenedor a partir de las dos pesadas realizadas según:

$$m = m_{(\text{contenedor} + \text{pistón} + \text{muestra})} - m_{(\text{contenedor} + \text{pistón})} \quad \text{Ec.3. 6}$$

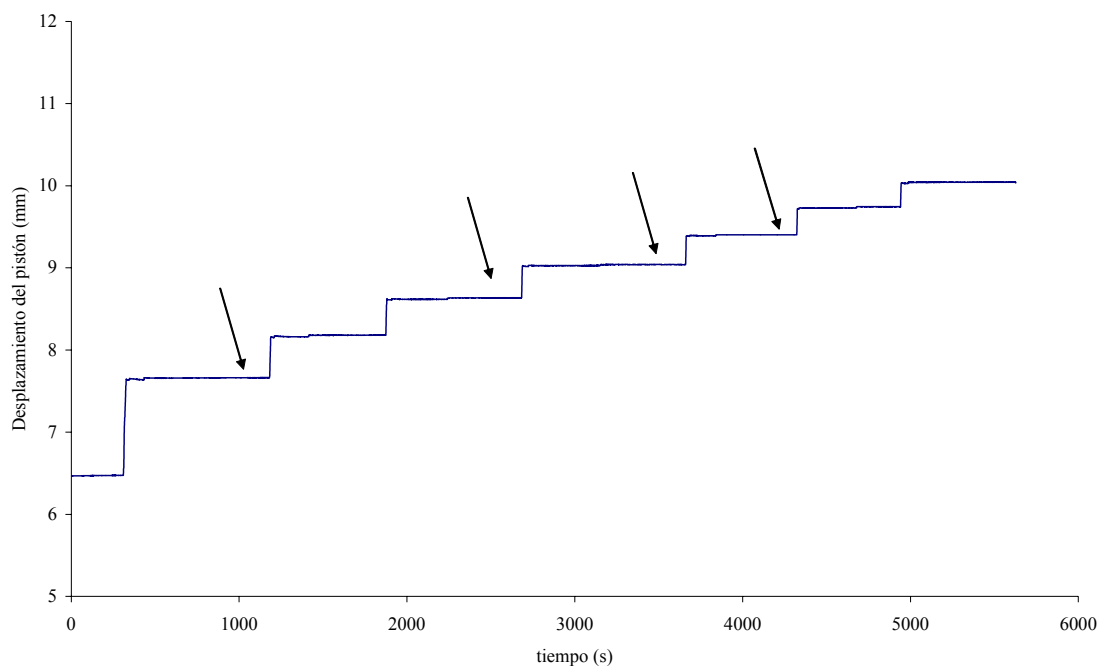
- VIII. Limpiar cuidadosamente con etanol las juntas tóricas y colocarlas en el cabezal de CuBe (Figura 3.2)
- IX. Enroscar el contenedor con la muestra en el cabezal de CuBe.
- X. Rellenar el espacio existente entre la parte superior del pistón y el final del cabezal con fluido presurizador (aceite de silicona).
- XI. Introducir la célula de medida de propiedades volumétricas en la vasija de alta presión y enroscar (Figura 3.4).
- XII. Esperar a que la temperatura del termopar ubicado en el tanque de termostatación y la temperatura del termopar de la muestra sea igual. El sistema ha llegado al equilibrio térmico.
- XIII. Presurizar el equipo hasta 50 MPa. Esperar 10 minutos para que alcance el sistema el equilibrio térmico (Figura 3.8) donde la presión y la posición del pistón han de ser constantes (Figuras 3.9 y 3.10 respectivamente).
- XIV. Registrar  $V_s$  y a partir de éste obtener el desplazamiento del pistón,  $D$ .
- XV. Obtener  $\Delta V$  según la Ec. 2.2.
- XVI. Obtener el volumen específico calibrado a partir de la Ec. 2.15.



**Figura 3. 8** Evolución de la temperatura de la muestra en función del tiempo durante la medida del volumen específico a alta presión. Las flechas indican el equilibrio térmico.



**Figura 3. 9** Evolución de la presión de la muestra en función del tiempo durante la medida del volumen específico a alta presión. Las flechas indican el equilibrio térmico.

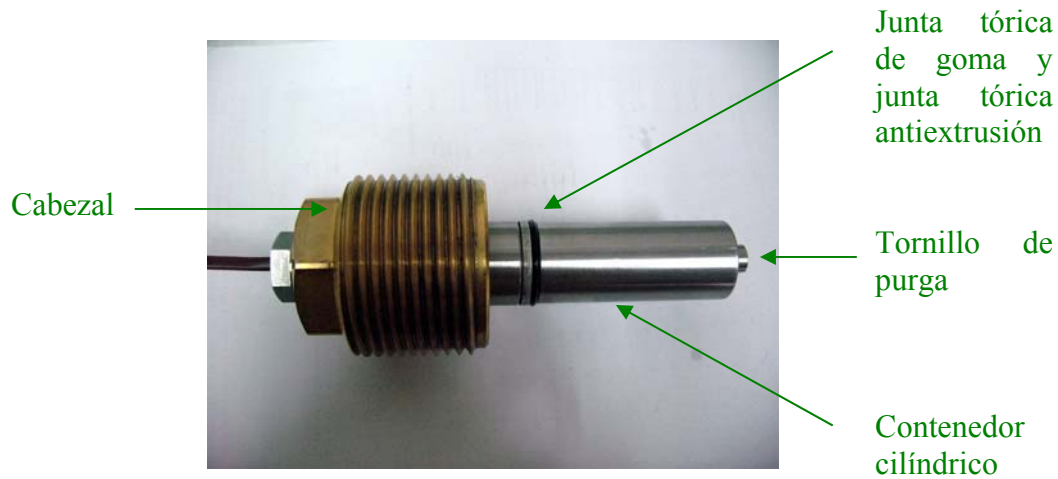


**Figura 3. 10** Evolución del desplazamiento del pistón del contenedor de muestra en función del tiempo durante la medida del volumen específico a alta presión. Las flechas indican el equilibrio térmico.

### **3.1.2** Diseño, construcción y puesta a punto de una célula de medida de propiedades acústicas a alta presión

#### **3.1.2.1** Diseño y construcción

La célula de medida de propiedades acústicas (Figura 3.11) fue construida también en el Instituto de Física de Altas Presiones de la Academia Polaca de Ciencias, Varsovia (Polonia). Tiene una presión máxima de trabajo de 700 MPa, aunque en este trabajo de Tesis se ha trabajado sólo hasta 350 MPa. El intervalo de temperatura que admite es desde 233.16 K hasta 353.16 K.



**Figura 3.11** Célula de medida de propiedades acústicas.

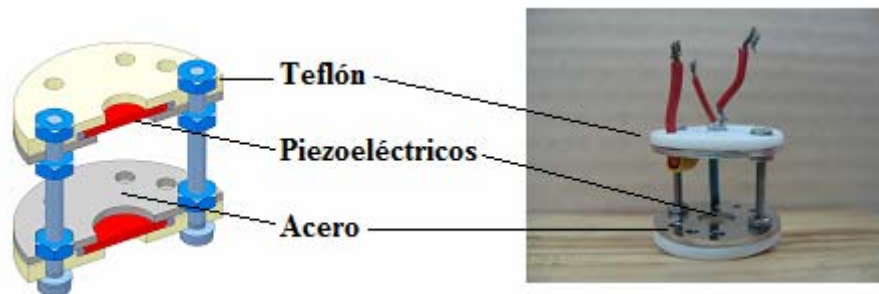
Consiste en:

- Un contenedor de muestra cilíndrico (Figura 3.11) de 69 mm de altura y 29 mm de diámetro con un volumen útil de 45 ml. El fondo de este contenedor es un pistón flotante (Figura 3.12), que permite la variación de volumen de la muestra cuando es sometida a un cambio de presión o de temperatura. El pistón dispone de un tornillo de purga en su base, para la evacuación del aire de la muestra, y tiene una junta tórica NBR a su alrededor para garantizar la estanqueidad del contenedor de muestra.



**Figura 3.12** Pistón flotante alojado en la parte inferior del contenedor de muestra.

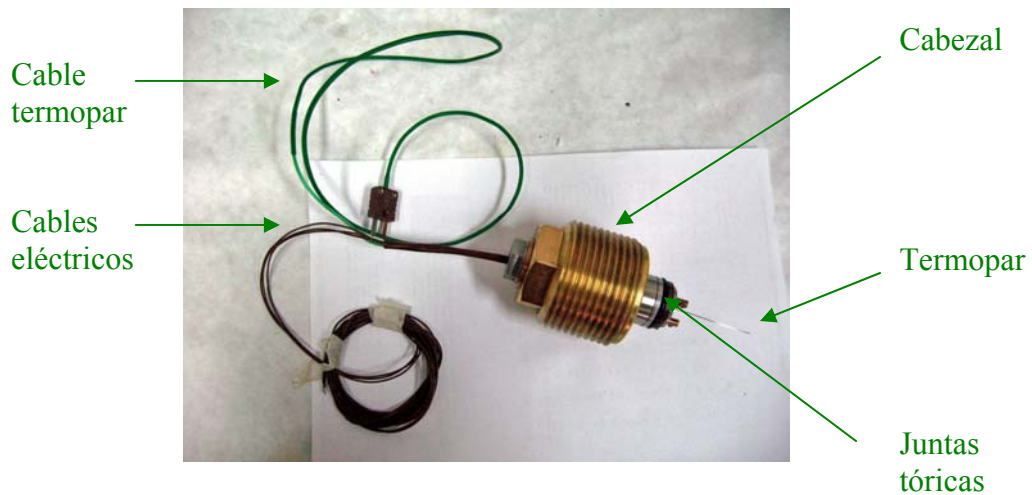
- Dispositivo de medida de propiedades acústicas (Figura 3.13). Consta de dos piezoeléctricos de 2 MHz de frecuencia (Pz26, Ferroperm, Kvistgaard, Dinamarca), de espesor 0.93 mm y diámetro 10.08 mm, enfrentados paralelamente a la distancia referida  $d$ , que a presión atmosférica es  $14.9 \pm 0.01$  mm. Los piezoeléctricos son de cuarzo y están recubiertos en ambas caras con una fina capa de plata. El piezoeléctrico E es el emisor de pulsos y el piezoeléctrico R es el receptor. Cada piezoeléctrico se encuentra entre una capa de teflón por la parte exterior (para evitar reflexiones y dispersiones de los pulsos ultrasónicos) y una capa de acero por la parte interior, unidas entre ellas por sendos tornillos de acero inoxidable para mantener su paralelismo. El dispositivo de medida además tiene tres cables: uno soldado a la parte exterior del piezoeléctrico emisor, otro soldado a la parte exterior del piezoeléctrico receptor y un tercero que va conectado a tierra y está soldado a las capas de acero. Estas capas, a su vez, están en contacto eléctrico con las caras interiores de los piezoeléctricos. Los tres cables se conectan al cabezal de la célula de medida de propiedades acústicas.



**Figura 3. 13 Dispositivo de medida de propiedades acústicas.**

- Cabezal de acero inoxidable 1.4542 (AISI 630) construido de una aleación de CuBe (Figura 3.14). Dispone de dos juntas tóricas: una antiextrusión de una aleación de CuBe cubierta de indio y otra de goma NBR. El cabezal está atravesado por tres cables eléctricos que unen el dispositivo de medida, ubicado dentro del contenedor de muestra, con el resto del sistema experimental (osciloscopio y generador de pulsos). El cabezal también dispone de un termopar blindado, tipo T, para poder registrar la temperatura en el interior de la muestra.





**Figura 3. 14 Cabezal de la célula de medida de propiedades acústicas.**

### **3.1.2.2 Puesta a punto**

En la etapa de puesta a punto se llevaron a cabo distintos experimentos con agua destilada y desgasificada que permitieron realizar la calibración de la célula construida y diseñar un protocolo para la medida de la velocidad del sonido en sustancias líquidas.

#### **3.1.2.2.1 Sistema experimental**

En la Figura 3.15 se muestra el sistema experimental. El agua del tanque termostático cubre toda la vasija de alta presión para el control de la temperatura durante los experimentos. Mediante un generador de pulsos ultrasónicos (Panametrics 5072PR, Waltham, USA), se emite un pulso al piezoeléctrico emisor (E). La onda mecánica generada se propaga a través de la muestra hasta que la detecta el piezoeléctrico receptor (R). La señal es recogida por R y se visualiza en el osciloscopio (Tektronix TDS5032B Oregon, USA).

Para las medidas a alta presión, la presión generada por la bomba hidráulica se transmite mediante el fluido presurizador al pistón flotante del contenedor de muestra que actúa comprimiendo a ésta.

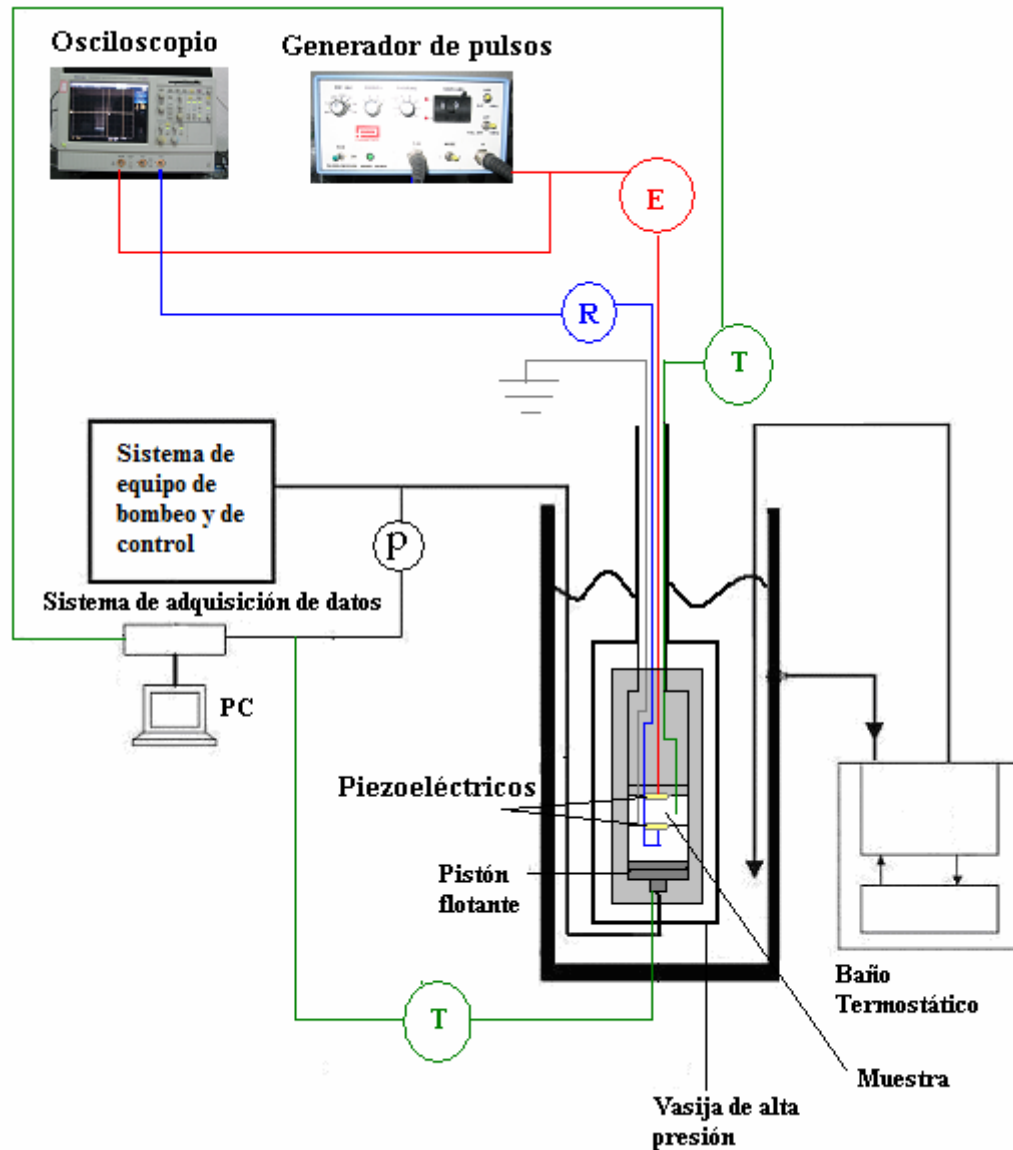


Figura 3. 15 Sistema experimental para la medida de la velocidad del sonido.

### 3.1.2.2.2 Calibración de la célula de medida de propiedades acústicas

Para la calibración de la célula, se llevaron a cabo una serie de determinaciones experimentales de la velocidad del sonido en agua a alta presión y distintas temperaturas, dado que ésta es una sustancia cuyas propiedades son bien conocidas.

En la Tabla C.2 (*Apéndice C*) se muestran los valores del tiempo de vuelo de la onda al atravesar la muestra de agua,  $\Delta t$ , obtenidos para cada valor de  $p$  y de  $T$ . En la tabla se presentan además la velocidad del sonido teórica en el agua,  $u_{teórica}$ , obtenida de la base de datos NIST, y la distancia calibrada,  $d_{calibrada}$ , calculada a partir de la Ec.2.9.

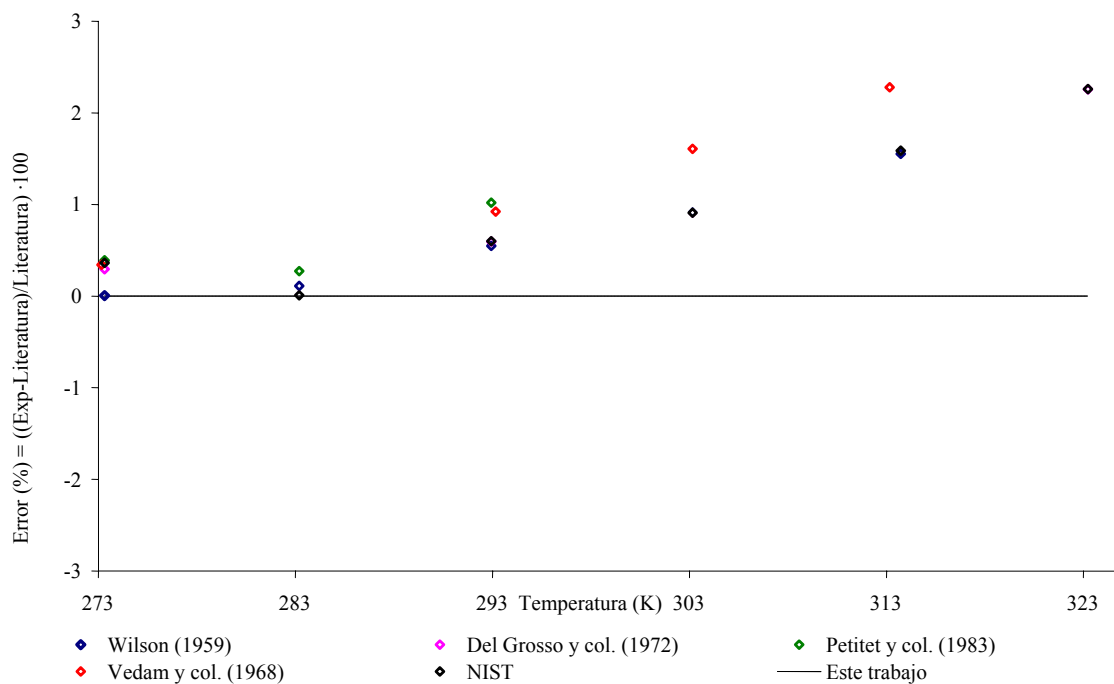
Los valores  $d_{calibrada}$ ,  $p$  y  $T$  se ajustaron a la siguiente ecuación en TableCurve3D versión 4, obteniéndose la Ec. 3.7:

$$d_{calibrada}(p,T) = 0.015 - 2.07810^{-6} \cdot p - 5.16410^{-6} \cdot T + 1.01810^{-9} \cdot p^2 - 4.75110^{-8} \cdot T^2 + 1.77210^{-8} \cdot pT$$

con  $r^2=0.98$  Ec.3. 7

$d_{calibrada}$  depende de la dilatación térmica y de la compresibilidad del acero inoxidable que separa los piezoeléctricos (Figura 3.13) y es independiente del material que atraviesa la onda. Por tanto,  $d_{calibrada}(p, T)$  se empleará para calcular la velocidad del sonido según la Ec.2.7 en todas las determinaciones hechas con esta célula.

En la Figura 3.16 se muestra la diferencia entre las medidas experimentales realizadas en este trabajo de Tesis de la velocidad del sonido en el agua a presión atmosférica a partir de la Ec. 2.7 con  $d_{calibrada}$ , respecto a las medidas realizadas por distintos autores. Las diferencias con los datos de todos los autores son mayores a medida que aumenta la temperatura. Además, los valores determinados por Vedam y col. (1968) fueron los que más difirieron de las medidas hechas en esta Tesis. Así, el error máximo encontrado fue de 2.2 % a 313 K.



**Figura 3. 16 Diferencia entre los valores de la velocidad del sonido, a presión atmosférica, del agua medidos en este trabajo de Tesis y los medidos por otros autores.**

### **3.1.2.2.3 Protocolo para la medida de la velocidad del sonido**

- I. Introducir la muestra entre los dos piezoeléctricos con una jeringuilla, evitando crear burbujas de aire.
- II. Terminar de rellenar con aceite de silicona (líquido apolar), para evitar el contacto de la parte eléctrica de la célula con la muestra.
- III. Enroscar el contenedor al cabezal y; a continuación, introducir la célula de medida de propiedades acústicas en la vasija de alta presión, atemperada a la temperatura  $T$ , correspondiente al experimento a realizar.
- IV. Conectar los cables del emisor, del receptor y tierra al osciloscopio y al generador de pulsos (Figura 3.15).
- V. Esperar a que la temperatura del termopar del tanque de termostatación y la temperatura del termopar dentro la muestra sea igual. El sistema ha llegado al equilibrio térmico.
- VI. Presurizar el equipo hasta 50 MPa. Esperar 10 minutos para que alcance el sistema el equilibrio.
- VII. Anotar  $\Delta t$  medido en el osciloscopio,  $T$  y  $p$ .
- VIII. Calcular  $d_{calibrada}$  a partir de la Ec. 3.7
- IX. Obtener la velocidad del sonido experimental a partir de la Ec. 2.7

## **3.2 Determinación de propiedades termodinámicas**

Se presentan, a continuación, las propiedades termodinámicas medidas en el concentrado de tomate a distintas condiciones de presión y de temperatura. A partir de los valores experimentales determinados se obtuvieron, además, distintas ecuaciones de ajuste que se emplearán posteriormente para la modelización de la transmisión de calor en el procesado de concentrado de tomate a alta presión.

### **3.2.1 Determinación de la densidad y del volumen específico**

#### **3.2.1.1 Presión atmosférica**

##### **Verificación del densímetro**

Para verificar la repetitividad y la exactitud del densímetro, se midió en él la densidad del agua destilada y desgasificada. Todas las medidas se realizaron por triplicado, obteniendo una precisión media de  $\pm 0.008 \text{ kg/m}^3$  para la densidad y una precisión de  $\pm 0.002 \text{ K}$  para la temperatura. Los resultados se muestran en la Tabla 3.2.

$T_m(\text{K})$	$\rho_m(\text{kg/m}^3)$	$\rho_{teo}(\text{kg/m}^3)$	$Error(\text{kg/m}^3)$
273.153±0.003	999.845±0.005	999.840	+ 0.005
278.159±0.001	999.970±0.005	999.970	0.000
283.159±0.002	999.706±0.004	999.700	+0.006
288.161±0.001	999.105±0.000	999.100	+0.005
293.164±0.002	998.208±0.001	998.200	+0.008
298.166±0.003	997.047±0.005	997.040	+0.007
303.164±0.000	995.647±0.011	995.650	+0.003
308.162±0.001	994.031±0.011	994.030	+0.001
313.163±0.002	992.212±0.010	992.210	+0.002
318.164±0.001	990.207±0.011	990.210	-0.003
323.166±0.002	988.029±0.011	988.030	-0.001
328.166±0.001	985.686±0.012	985.690	-0.004
333.167±0.001	983.187±0.013	983.190	-0.003

**Tabla 3. 2**  $T_m$  es la temperatura media,  $\rho_m$  del agua es la media  $\pm$  desviación típica de tres medidas realizadas con el densímetro,  $\rho_{teo}$  es la densidad teórica del agua obtenida del National Institute of Standards and Technologies (NIST) y el error es la diferencia entre valores teóricos y experimentales de la densidad.

La diferencia entre los valores de densidad experimentales y teóricos (NIST); esto es, el error de la Tabla 3.2, da una medida de la exactitud de las determinaciones hechas. Desde 273.16 K hasta 313.16 K, los valores medidos experimentalmente son mayores que los valores obtenidos del NIST; sin embargo, desde 323.16 K hasta 333.16 K los valores medidos experimentales son menores que los tomados del NIST. En todos los casos los valores medidos del error son pequeños, estos resultados garantizan la confianza de las medidas de densidad a presión atmosférica hechas posteriormente con el densímetro en el concentrado de tomate.

### **Concentrado de tomate y agua**

Se midió la densidad del concentrado de tomate, por triplicado, con el densímetro Anton Paar (apartado 2.2.2.1) en el intervalo de temperaturas comprendido

entre los 273.16 K y los 333.16 K, cada 5 K. Estos valores a presión atmosférica se ajustaron a la Ec. 2.10, obteniendo la ecuación:

$$\rho_0(T) = 8.6049 \cdot 10^2 + 2.7695 T - 7.9543 \cdot 10^{-3} T^2 + 5.7775 \cdot 10^{-6} T^3; r^2 = 0.999 \quad \text{Ec.3. 8}$$

El volumen específico del concentrado de tomate a presión atmosférica,  $v_0$ , se determinó a partir de la inversa de la densidad (Ec. 2.11). Estos valores calculados de  $v_0$  en función de la temperatura se ajustaron a la Ec.2.12 y se obtuvieron los valores de los coeficientes  $a_2$ ,  $b_2$ ,  $c_2$ ,  $v_{ref}$  y  $T_{ref}$ . Así, se llegó a la siguiente ecuación para el cálculo del volumen específico del concentrado de tomate a presión atmosférica en función de la temperatura:

$$v_0(T) = 8.7371 \cdot 10^{-4} e^{(7.3934 \cdot 10^{-6}(T-252.46) - 6.5357 \cdot 10^{-8}(T-252.46)^2 + 3.287 \cdot 10^{-10}(T-252.46)^3)(T-252.46)}; r^2 = 0.9999 \quad \text{Ec.3. 9}$$

Para la obtención del volumen específico del agua a presión atmosférica en función de la temperatura,  $v_0(T)$ , se utilizaron los valores obtenidos de Otero y col. (2002). Los valores del volumen específico y la temperatura se ajustaron a la Ec. 2.12 obteniéndose la Ec. 3. 10:

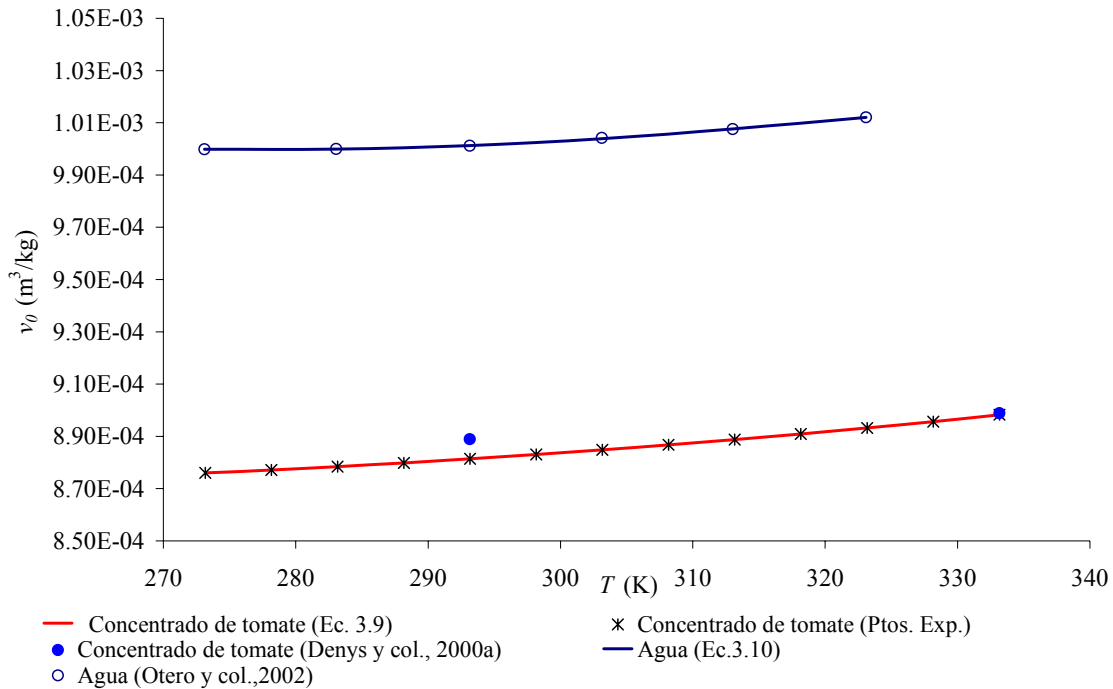
$$v_0(T) = 9.9978 \cdot 10^{-4} e^{(5.5358 \cdot 10^{-6}(T-277.66) + 6.4074 \cdot 10^{-8}(T-277.66)^2 - 1.2261 \cdot 10^{-9}(T-277.66)^3)(T-277.66)}; r^2 = 0.999 \quad \text{Ec.3. 10}$$

La densidad a presión atmosférica del agua,  $\rho_0$ , se calculó según la Ec.2.11, a partir los valores de  $v_0$  obtenidos de acuerdo a Otero y col. (2002). Posteriormente, se ajustaron los valores de la densidad y de la temperatura a la Ec. 2.10, obteniendo la siguiente ecuación:

$$\rho_0(T) = -3.2916 \cdot 10^2 + 1.2342 \cdot 10T - 3.7140 \cdot 10^{-2} T^2 + 3.5777 \cdot 10^{-5} T^3; r^2 = 0.999 \quad \text{Ec.3. 11}$$

En la Figura 3.17 se representa el volumen específico a presión atmosférica del concentrado de tomate, tanto valores experimentales como los obtenidos a partir de la

Ec. 3.9, para el intervalo de temperaturas desde 273.16 K hasta 333.16 K. También se representan los valores del volumen específico del agua tomados de Otero y col. (2002) y los obtenidos con la Ec.3.10 para el intervalo de temperaturas desde 273.16 K hasta 323.16 K.



**Figura 3. 17 Volumen específico del concentrado de tomate y del agua a presión atmosférica en función de la temperatura. Los asteriscos negros son los valores experimentales del concentrado de tomate, la línea roja es la curva obtenida para el concentrado de tomate a partir de la Ec. 3.9, los puntos azules son los valores del concentrado de tomate tomados de Denys y col. (2000a). Los círculos son los valores del agua tomados de Otero y col. (2002) y la línea azul es la curva obtenida para el agua a partir de la Ec. 3.10.**

El volumen específico del agua disminuye cuando disminuye la temperatura hasta 277.66 K, donde se alcanza un mínimo ( $v = 9.9978 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ ). A partir de esta temperatura, el volumen específico aumenta cuando disminuye la temperatura. El agua muestra así una anomalía en comparación con la mayoría de sustancias, que se hacen más densas cuando disminuye la temperatura (Chaplin, 2008). Esta anomalía del agua fue estudiada por muchos autores (Bridgman, 1911; Urduqui y col., 1999; Cawley y col., 2006; Chaplin, 2008) que atribuyen este mínimo del volumen específico (o máximo de densidad) a dos efectos diferentes contrapuestos. Por una parte, cuando aumenta la



temperatura, se produce un colapso de la estructura que aumenta la densidad, pero al mismo tiempo la expansibilidad térmica hace disminuir la densidad.

Por otro lado, en la Figura 3.17 se observa cómo, a presión atmosférica, el volumen específico del concentrado de tomate aumenta cuando aumenta la temperatura. A temperaturas por encima de 273.16 K, el concentrado de tomate no presenta una anomalía similar a la del volumen mínimo del agua a  $T = 277.66$  K. La desviación entre los valores  $v_0$  obtenidos experimentalmente y los  $v_0$  calculados a partir de la Ec. 3.9 es inferior a 0.004%  $\text{m}^3/\text{kg}$ , lo que demuestra la bondad del ajuste realizado.

Denys y col. (2000a) determinaron experimentalmente la densidad del concentrado de tomate a presión atmosférica a las temperaturas de 293.16 K y 333.16 K. Para ello, introdujeron la muestra, envasada en una bolsa de plástico, en agua y pesaron la cantidad de agua desplazada. En la Figura 3.17 se comparan los valores de  $v_0$  correspondientes a Denys y col. (2000a), calculados a partir de la inversa de las medidas de densidad (puntos azules), con los obtenidos en este trabajo de Tesis. La diferencia media observada es de 0.8% y puede atribuirse al método experimental de medida, a la distinta procedencia de las muestras, a su distinta composición, etc.

El volumen específico del agua es mayor que el volumen específico del concentrado de tomate en todo el intervalo de presión y de temperatura.

### **3.2.1.2 Alta presión**

#### **Calibración del transformador diferencial de variable lineal (TDVL)**

Antes de realizar las medidas experimentales del cambio de volumen del concentrado de tomate, se realizó una calibración del sistema TDVL (apartado 2.1.2). A partir de los valores de  $D$  y  $V_s$  medidos (Tabla 3.3) se obtuvo la Ec.3.12.

$D$ (mm) ( $\pm 0.01$ mm)	$V_s$ (V) ( $\pm 0.001$ V)
0.00	0.007
2.02	0.972
4.01	1.967
6.00	2.941
8.02	4.018
10.15	5.059
12.3	6.145
14.28	7.155
16.16	8.143
18.02	9.065
20.02	10.022

**Tabla 3.3** Valores del voltaje inducido en el TDVL (V) debido al desplazamiento del pistón flotante.  
 $T_{ambiente} = 289.16$  K

$$D(mm) = 1.985V_s - 0.075; \quad r^2 = 1 \quad \text{Ec.3. 12}$$

### **Volumen específico experimental del concentrado de tomate**

Siguiendo el protocolo establecido (apartado 3.1.1.2.5) se midió el volumen específico del concentrado de tomate (Ec. 2.15) para cada valor de  $p$  y de  $T$  (Tabla C.3, Apéndice C).

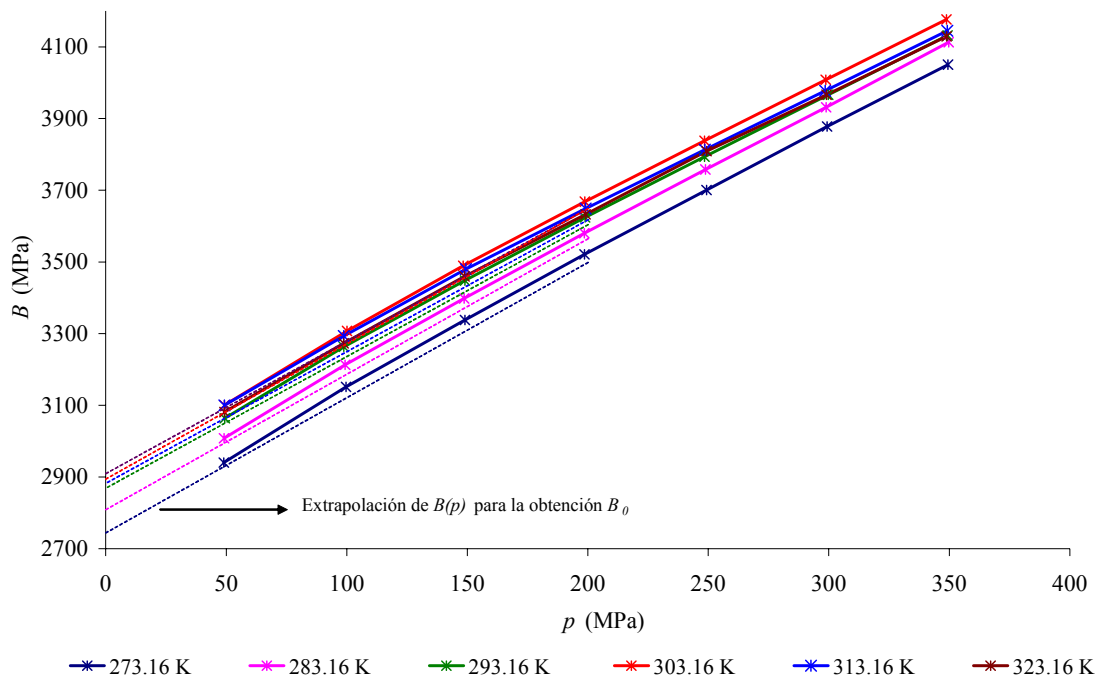
La precisión de las medidas fue de  $\pm 0.2$  MPa para la presión y de  $\pm 0.05$  K para la temperatura. La desviación estándar media en las medidas del volumen específico fue de  $\pm 2.66 \cdot 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/kg; esto es, una precisión de 0.14%, con un error calculado (Ec. 2.4) de  $\Delta v = \pm 2 \cdot 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/kg. La precisión obtenida con el método desarrollado se considera buena si se compara con la conseguida por otros investigadores. Tekác y col. (1985) realizaron una revisión bibliográfica de las precisiones conseguidas por otros autores que también desarrollaron técnicas de medida de cambio de volumen utilizando pistón móvil y sensor de desplazamiento: Bridgman (1942) obtuvo una precisión del 5% en sus medidas con mercurio, Landau (1980) obtuvo una precisión de 0.1%, Alwani (1969)

obtuvo una precisión de 1%, Skinner (1968) obtuvo una precisión de 0.5% y Zisman (1983) obtuvo una precisión de 0.3%. Asada y col. (2002) obtuvieron el volumen específico con una precisión de 0.1%.

**Ecuación de estado  $v(p, T)$**

Para la determinación de la ecuación de estado del concentrado de tomate (Ec.2.16) descrita en el apartado 2.2.2.2, fue necesario calcular previamente el valor del coeficiente de compresibilidad secante,  $B$ , para cada valor de presión y de temperatura (Ec. 2.17). Los valores de volumen específico a presión atmosférica,  $v_0(T)$ , necesarios para resolver la Ec. 2.16 se obtuvieron a partir de la Ec. 3.9 mientras que los valores de volumen específico a alta presión,  $v(p, T)$ , fueron los valores determinados experimentalmente que se muestran en la Tabla C.3 (Apéndice C).

Estos valores calculados de  $B$  se representan en la Figura 3.18 en función de la presión, desde 50 MPa hasta 350 MPa, para cada una de las isotermas estudiadas (273.16 K, 283.16 K, 293.16 K, 303.16 K, 313.16 K y 323.16 K).



**Figura 3. 18** Módulo de compresibilidad secante del concentrado de tomate en función de la presión para cada isoterma.

Para determinar el módulo de compresibilidad secante a presión atmosférica,  $B_0$ , se extrapolaron cada una de las distintas isothermas desde 200 MPa hasta 0.1 MPa (Figura 3.18), ajustando los valores de  $B$  y de  $T$  a la recta:

$$B(p) = m \cdot p + n \tag{Ec.3. 13}$$

donde  $m$  y  $n$  son la pendiente y la intersección con el eje de ordenadas de  $B(p)$ , respectivamente.

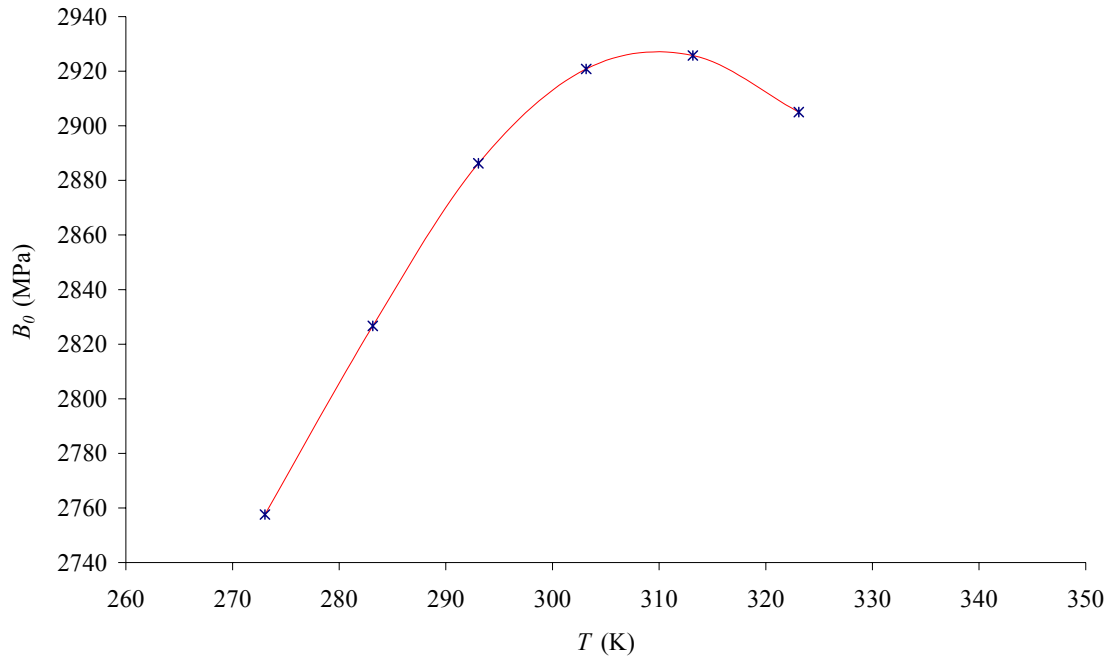
La elección de este intervalo de presiones, de 0.1 hasta 200 MPa, es debido a que es la parte de la curva que tiene el comportamiento más lineal, pues a presiones superiores, el comportamiento de  $B$  toma forma polinómica o exponencial (apartado 1.5.1.1).

Los resultados de  $B_0$ ,  $m$  y  $n$ , obtenidos para cada isoterma, se muestran en la Tabla 3.4.

$T$ (K)	$m$	$n$	$B_0 = m \cdot 0.1 + n$ (MPa)
273.16	3.87	2757.22	2757.61
283.16	3.82	2826.29	2826.67
293.16	3.74	2885.9	2886.27
303.16	3.79	2920.42	2920.8
313.16	3.66	2925.42	2925.79
323.16	3.69	2904.62	2904.99

**Tabla 3. 4  $B_0$  del concentrado de tomate, extrapolado de las rectas  $B(p)$  (Ec. 3.13).**

En la Figura 3.19 se representan los valores de  $B_0$  de la Tabla 3.4 frente a la temperatura.



**Figura 3. 19** Módulo de compresibilidad secante del concentrado de tomate a presión atmosférica frente a la temperatura.

En la figura, se observa que la curva  $B_0(T)$  tiene un máximo. Esta condición de máximo se impuso en el cálculo de los coeficientes  $a_B$ ,  $b_B$ ,  $c_B$ ,  $d_B$  y  $B_0$  de la Ec.2.18:

Sustituyendo  $p = 0.1$  MPa en la Ec.2.18, resultó:

$$B(0.1, T) = B_0 + \frac{a_B \cdot (T - T_0) + b_B \cdot (T - T_0)^2}{1 + c_B \cdot (T - T_0)} \quad \text{Ec.3. 14}$$

Para calcular el máximo de  $B(0.1, T)$ , primero se hizo la derivada:

$$B'_T = \frac{(a_B + 2b_B(T - T_0))(1 + c_B(T - T_0)) - (a_B(T - T_0) + b_B(T - T_0)^2)c_B}{(1 + c_B(T - T_0))^2} \quad \text{Ec.3. 15}$$

y se igualó  $B'_T$  a cero:

$$B'_T = 0 \quad \text{Ec.3. 16}$$

Sustituyendo la Ec. 3.16 en la Ec. 3.15, se obtuvo la condición que se buscaba para los coeficientes:

$$a_B = -(2b_B(T_{m\acute{a}x} - T_0) + b_B c_B (T_{m\acute{a}x} - T_0)^2) \quad \text{Ec.3. 17}$$

donde  $T_{m\acute{a}x}$  es la temperatura a la que  $B(0.1, T)$  tiene un máximo y  $T_0=273.16$  K.

Sustituyendo la Ec. 3.17 en la Ec. 2.18, el módulo de compresibilidad secante del concentrado de tomate queda de la siguiente manera:

$$B(p,T) = B_0 + \frac{-(2b_B(T_{m\acute{a}x} - T_0) + b_B c_B (T_{m\acute{a}x} - T_0)^2) \cdot (T - T_0) + b_B \cdot (T - T_0)^2}{1 + c_B \cdot (T - T_0)} + d_B \cdot (p - p_0) \quad \text{Ec.3. 18}$$

En la Tabla 3.5 se muestran los valores de los coeficientes de la Ec. 3.18 ajustados a partir de los valores de  $B$  (Ec.2.17),  $p$  y  $T$  del concentrado de tomate. También se muestran los valores de los coeficientes para el agua, determinados de la misma manera que para el concentrado de tomate, a partir de los valores de  $\nu$  obtenidos por Otero y col. (2002).

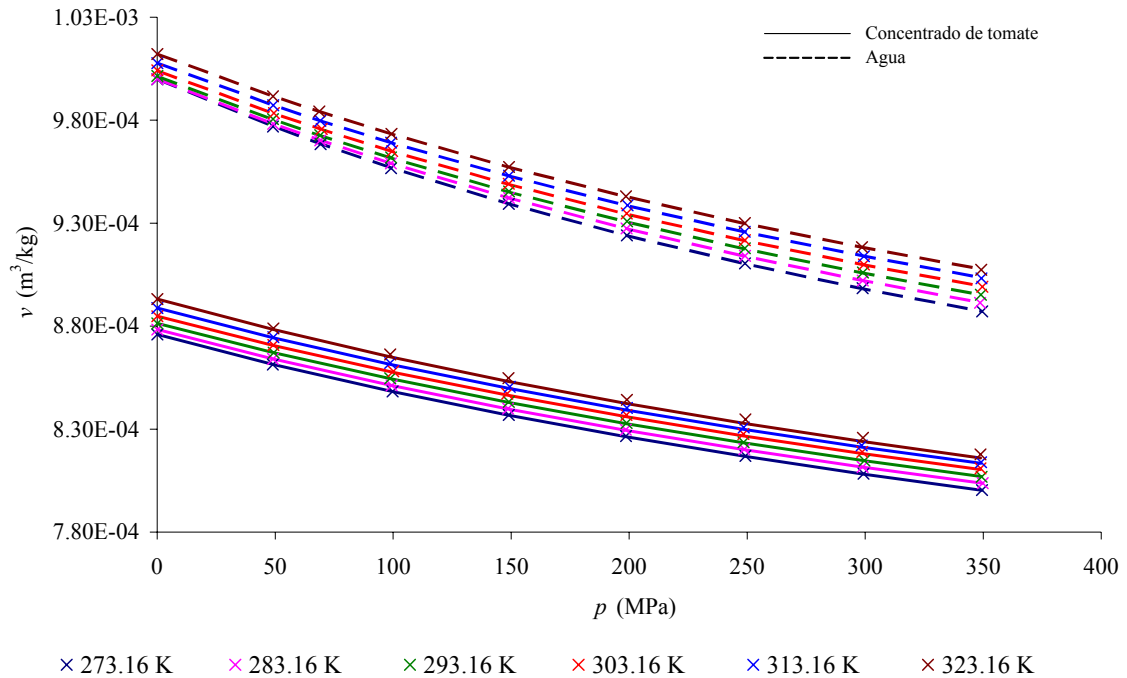
	$B_0$ (MPa)	$T_{m\acute{a}x}$ (K)	$b_B$	$c_B$	$d_B$	$r^2$
C. de tomate	2791.1403	309.27	-0.10759	-0.005138	3.5999	0.998
Agua	1983.4043	322.53	-0.11835	0.00716	3.1925	0.999

**Tabla 3. 5 Coeficientes de la Ec. 3.18 para el concentrado de tomate y para el agua.**

Las ecuaciones de estado del concentrado de tomate y del agua se obtuvieron finalmente a partir de la Ec.2.16 empleando las ecuaciones obtenidas para  $\nu_0(T)$  y  $B(p, T)$ .

En la Figura 3.20 se muestran los valores experimentales del volumen específico del concentrado de tomate ( $\times$ ) y los calculados a partir de la Ec. 2.16 (líneas sólidas). Además, en la figura se representan también los valores del volumen específico del agua tomados de Otero y col. (2000) ( $\times$ ) y los obtenidos a partir de su ecuación de estado (líneas discontinuas). Los valores de volumen específico se representan en el intervalo

de presiones desde 0.1 MPa hasta 350 MPa en pasos de 50 MPa a las temperaturas a las que se realizaron los experimentos



**Figura 3. 20 Volumen específico del concentrado de tomate y del agua frente a la presión para distintas temperaturas.**

La ecuación de estado obtenida para el concentrado de tomate (Ec. 2.16) puede considerarse “suficientemente exacta”; ya que, los valores calculados a partir de ésta presentan una desviación en relación a los datos experimentales inferior al 0.06%. Además, la ecuación de estado (Ec.2.16) reproduce fielmente el comportamiento del volumen específico frente a los cambios de presión y temperatura.

En la Figura 3.20 se observa cómo el volumen específico disminuye cuando aumenta la presión, tanto en el agua como en el concentrado de tomate. Esto es esperable, pues las sustancias líquidas se comprimen cuando aumenta la presión.

El volumen específico del agua en todo el intervalo de presión y de temperatura estudiado es mayor que el volumen específico del concentrado de tomate. En la Tabla 3.6 se muestran los valores de la variación del volumen del concentrado de tomate y del agua para cada isoterma tras una compresión desde 0.1 MPa hasta 350 MPa. El volumen específico del concentrado de tomate disminuye con la presión menos que el del agua. A modo de ejemplo, una presurización hasta 350 MPa supuso una reducción

de volumen del 8.5% en el caso del concentrado de tomate frente al 11.03% en el caso del agua. Es interesante destacar también que, tal y como muestra la Tabla 3.6, la disminución que experimenta el volumen específico con la presión es independiente de la temperatura.

$T$ (K)	$\Delta v_{C.Tomate}$ (%)	$\Delta v_{Agua}$ (%)
273.16	8.81	11.27
283.16	8.69	10.87
293.16	8.63	10.47
303.16	8.53	11.69
313.16	8.60	11.56
323.16	8.63	10.34

**Tabla 3. 6 Disminución del volumen del concentrado de tomate y del agua para un incremento de 350 MPa en todo el intervalo de temperaturas.**

Por otra parte, de la Figura 3.20 se deduce además que el volumen específico aumenta con la temperatura, tanto en el agua como en el concentrado de tomate. Ello es lógico si se tiene en cuenta la expansión térmica que va asociada al aumento de la temperatura. En la Tabla 3.7 se muestra la variación que experimenta el volumen específico del concentrado de tomate y del agua, para cada isobara, tras un calentamiento de 50 K desde 273.16 K hasta 323.16 K. En el caso del concentrado de tomate, se observa que para cada isobara que el volumen específico aumentó una media de 2% respecto de su valor inicial mientras que, en el caso del agua, dicho aumento fue de 1.86%.



---

$p$ (MPa)	$\Delta v_{C.Tomate}$ (%)	$\Delta v_{Agua}$ (%)
0.1	1.96	1.22
50	2.03	1.51
100	2.12	1.74
150	2.13	1.91
200	2.14	2.06
250	2.17	2.14
300	2.16	2.22
350	2.16	2.28

---

**Tabla 3. 7** Aumento del volumen específico del concentrado de tomate y del agua para incrementos de 50 K de temperatura en cada presión estudiada.

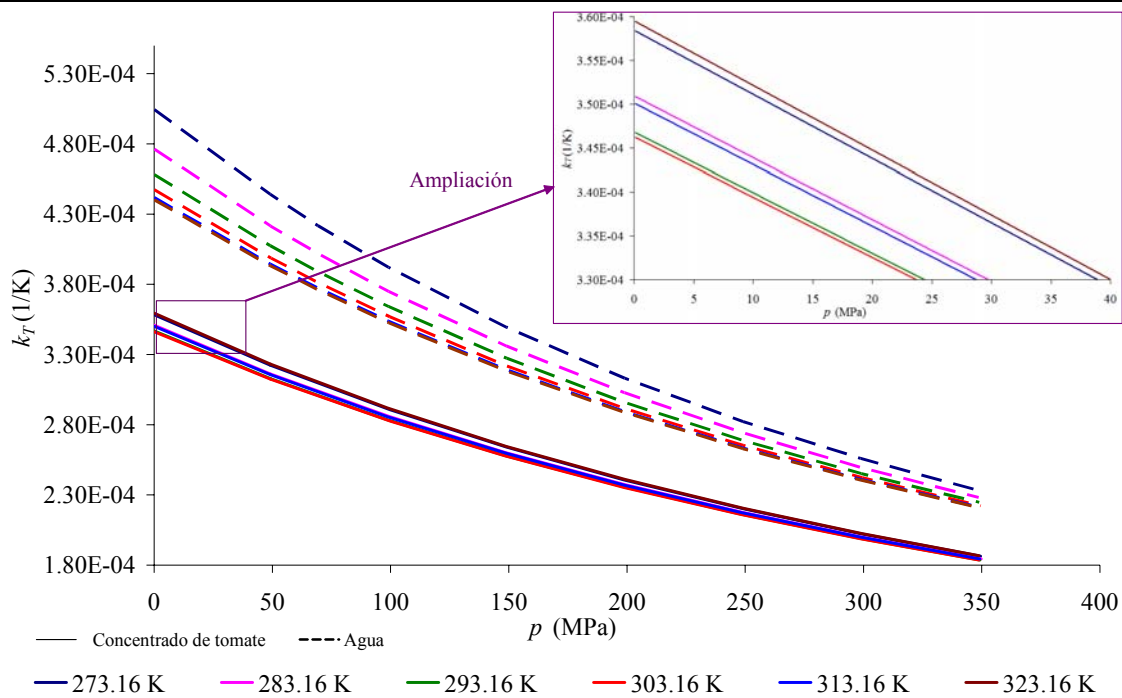
### 3.2.2 Coeficiente de compresibilidad isoterma

El coeficiente de compresibilidad isoterma se calculó a partir de la Ec.2.20. En esta ecuación,  $B$  se obtuvo a partir de la Ec.2.18 y  $B'_p$  se determinó derivando la Ec. 2.18 respecto a la presión de tal modo que:

$$B'_p = dB \quad \text{Ec.3. 19}$$

En la Tabla C.4 (*Apéndice C*) se muestran los valores del coeficiente de compresibilidad isotérmico del concentrado de tomate calculados para cada valor de  $p$  y de  $T$ .

En la Figura 3.21 se representa  $k_T$  del concentrado de tomate y del agua en función de la presión, desde 0.1 MPa hasta 350 MPa, para cada isoterma estudiada (273.16 K, 283.16 K, 293.16 K, 303.16 K, 313.16 K y 323.16 K).



**Figura 3. 21** Coeficiente de compresibilidad isoterma del concentrado de tomate (líneas continuas) y del agua (líneas discontinuas) frente a la presión para distintas isoterma.

A la vista de la Figura 3.21, el  $k_T$  del agua es mayor que el  $k_T$  del concentrado de tomate, de lo que se deduce que, ante un aumento de presión, el agua es más compresible que el concentrado de tomate. El concentrado de tomate tiene mayor contenido en sólidos por lo que es lógico que tenga una menor compresibilidad isoterma.

La mayoría de los líquidos muestran una disminución de la compresibilidad cuando aumenta la presión y un aumento de la compresibilidad cuando aumenta la temperatura. Ello se debe a que la dilatación térmica disminuye cuando aumenta la presión. El agua; sin embargo, presenta un comportamiento anómalo, ya que, aunque su compresibilidad disminuye cuando aumenta la presión, no siempre aumenta cuando aumenta la temperatura. Así, a las temperaturas más bajas, la compresibilidad disminuye al aumentar la temperatura hasta alcanzar un mínimo alrededor de 323.16 K, y después comienza a aumentar (Bridgman, 1911). Bridgman dedujo que el comportamiento anómalo del agua se debe a su estructura: a la asociación de moléculas y a los puentes de hidrógeno. A altas presiones y temperaturas, el agua pasa a tener el comportamiento de un líquido ordinario.

En este trabajo de Tesis, se observó como la  $k_T$  del concentrado de tomate y del agua disminuye con la presión. El coeficiente de compresibilidad isotérmica, tanto en el concentrado de tomate como en agua, disminuye más rápidamente a bajas presiones que a altas presiones. A bajas presiones, las moléculas tienen más espacio para ajustarse unas a otras y es más fácil que ocupen estos espacios libres. Según aumenta la presión, estos espacios libres entre moléculas empiezan a ser limitados (Tardajos y col., 1986). A altas presiones, las moléculas persisten con pequeños cambios en amplios intervalos de presión y la compresibilidad tiende a un comportamiento asintótico.

Por otra parte, en cuanto al efecto de la temperatura, en este trabajo de Tesis, los experimentos se realizaron hasta una temperatura máxima de 323.16 K, por lo que no se puede confirmar la existencia de un mínimo para la  $k_T$  del agua como explicó Bridgman (1911). Sin embargo, en el cálculo del coeficiente de compresibilidad secante,  $B$  (inverso de  $k_T$ , Ec. 3.20) sí se encontró un máximo a 322.53 K:

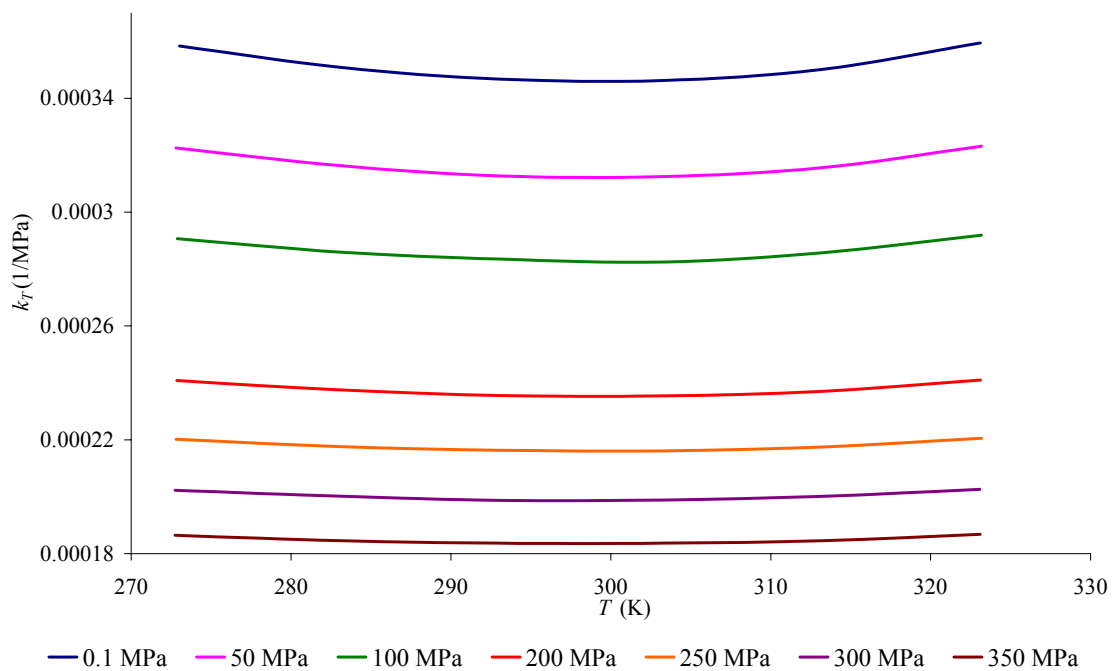
$$B = -v \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \cong -v_0 \frac{p - p_0}{v - v_0}; \quad B = \frac{1}{k_T} \quad \text{Ec.3. 20}$$

En cuanto al concentrado de tomate, si se observa la ampliación de la Figura 3.21, se comprueba como el coeficiente de compresibilidad a presión atmosférica presenta el siguiente comportamiento:

$$k_T(273.16 \text{ K}) > k_T(283.16 \text{ K}) > k_T(293.16 \text{ K}) > k_T(303.16 \text{ K}) < k_T(313.16 \text{ K}) < k_T(323.16 \text{ K})$$

Se deduce; por tanto, que, a presión atmosférica, entre 303.16 K y 313.16 K hay un mínimo en  $k_T$ . Este mínimo se corresponde con el máximo encontrado en el módulo de compresibilidad secante en  $T = 309.27 \text{ K}$  (Figura 3.19). Así, el concentrado de tomate (que se puede considerar disolución acuosa) tiene el mismo comportamiento anómalo que explicó Bridgman para el agua.

En la Figura 3.22 se representa el coeficiente de compresibilidad isotérmica del concentrado de tomate en función de la temperatura en el intervalo desde 273.16 K hasta 323.16 K, para las distintas isobaras estudiadas (0.1 MPa, 50 MPa, 100 MPa, 200 MPa, 250 MPa, 300 MPa y 350 MPa).



**Figura 3. 22** Coeficiente de compresibilidad isotérmica del concentrado de tomate en función de la temperatura para distintas isobaras.

Se observa en la figura cómo hasta 300 K, el  $k_T$  disminuye cuando aumenta la temperatura para todas las isobaras. Entre 300 K y 310 K hay un cambio en la curvatura en  $k_T$  y éste empieza a aumentar cuando aumenta la temperatura, dando lugar a un mínimo en ese intervalo de temperaturas. También se observa que la posición de este mínimo en  $k_T$  es prácticamente independiente de la presión. A medida que aumenta la presión, el mínimo se hace menos visible y a 350 MPa empieza a desaparecer. En el agua, el mínimo de  $k_T$  desaparece a 300 MPa (Bridgman, 1911).

### 3.2.3 Velocidad del sonido

#### 3.2.3.1 Presión atmosférica

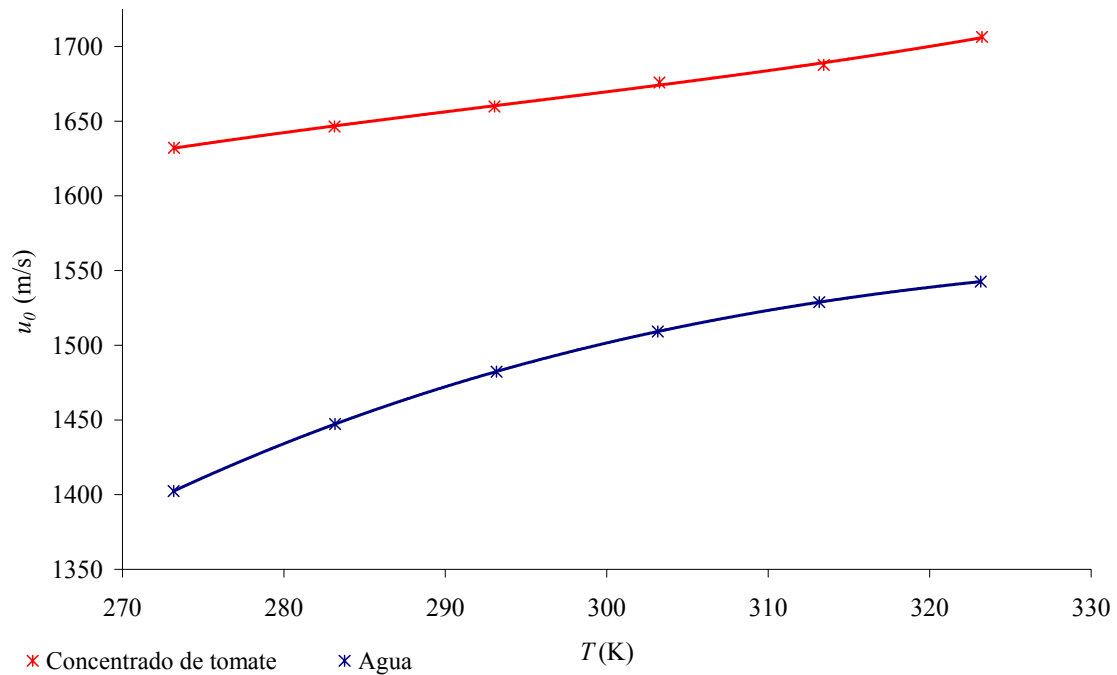
Se midió la velocidad del sonido en el concentrado de tomate a presión atmosférica en el intervalo de temperaturas comprendido entre 273.16 K hasta 323.16 K cada 10 K. La velocidad del sonido se calculó a partir de la Ec.2.7, donde el tiempo de vuelo,  $\Delta t$ , se midió en el osciloscopio y la distancia entre los piezoeléctricos,  $d_{calibrada}$ , se obtuvo a partir de la Ec. 3.7.

Los valores experimentales de la velocidad del sonido en el concentrado de tomate y los valores de la velocidad del sonido en el agua, tomados de la base de datos del NIST, se ajustaron a la Ec. 2.21. De esta manera, se obtuvo la Ec.3.21 para la velocidad del sonido en el concentrado de tomate y la Ec. 3.22 para la velocidad del sonido en el agua:

$$u_0(T) = -3.9679 \cdot 10^3 + 54.79T - 1.8188 \cdot 10^{-1}T^2 + 2.0629 \cdot 10^{-4}T^3; r^2 = 0.998 \quad \text{Ec.3. 21}$$

$$u_0(T) = -8.3066 \cdot 10^3 + 81.7T - 2.2617 \cdot 10^{-1}T^2 + 2.0938 \cdot 10^{-4}T^3; r^2 = 1.000 \quad \text{Ec.3. 22}$$

En la Figura 3.23 se muestra la velocidad del sonido en el agua y en el concentrado de tomate a presión atmosférica. Los asteriscos azules corresponden a los valores teóricos del agua tomados de la base de datos del NIST mientras que los asteriscos rojos son los valores medidos experimentalmente en el concentrado de tomate. Las curvas roja y azul representan las curvas  $u_0(T)$  en el concentrado de tomate (Ec. 3.21) y en el agua (Ec.3.22), respectivamente.



**Figura 3. 23** Velocidad del sonido en el agua y en el concentrado de tomate, a presión atmosférica, en función de la temperatura. Las líneas son las curvas obtenidas a partir de las Ecs. 3.21 y 3.22, y los puntos son valores experimentales en el concentrado de tomate y los tomados a partir de NIST para el agua.

La velocidad del sonido a presión atmosférica aumenta con la temperatura, tanto en el agua como en el concentrado de tomate. La velocidad del sonido en el concentrado de tomate es mayor que la velocidad del sonido en el agua. No se han encontrado en la literatura datos de la velocidad del sonido en el concentrado de tomate a presión atmosférica, por lo que no se ha podido comparar con otros autores. Darros-Barbosa (2003) determinó la velocidad del sonido en distintas soluciones acuosas de sacarosa, glucosa y ácido nítrico, y observó que  $u$  a presión atmosférica aumenta con la temperatura, al igual que el concentrado de tomate estudiado en este trabajo de Tesis. Sin embargo, Sankarappa y col. (2005) determinaron la velocidad del sonido en distintos aceites a presión atmosférica y observaron que ésta disminuye cuando aumenta la temperatura, efecto contrario al encontrado en este trabajo para el concentrado de tomate. Estos autores atribuyeron la disminución de la velocidad del sonido con la temperatura al aumento de las distancias inter-atómicas en los aceites con la temperatura, debido a la expansión térmica. Gomes de Azevedo y col. (2005) también

observaron que la velocidad del sonido en líquidos iónicos (fluido constituido por iones) a presión atmosférica disminuye cuando aumenta la temperatura.

**3.2.3.2 Alta Presión**

Siguiendo el protocolo establecido (apartado 3.1.2.2.3) se midió la velocidad del sonido en el concentrado de tomate (Ec. 2.7) para cada valor de  $p$  y de  $T$  (Tabla C.5, *Apéndice C*).

La precisión de las medidas en el concentrado de tomate fue de  $\pm 0.2$  MPa para la presión y de  $\pm 0.05$  K para la temperatura. La desviación estándar media en las medidas del tiempo de vuelo fue de  $\pm 0.01 \mu\text{s}$  y de  $\pm 2.03$  m/s en la velocidad del sonido. El error calculado de la velocidad del sonido (Ec. 2.8) fue de  $\pm 1.31$  m/s. La exactitud se calculó comparando las medidas de la velocidad del sonido en el agua a partir de la Ec. 2.7 con las obtenidas del National Institute of Standards and Technology (NIST), obteniendo una media de  $\pm 0.1\%$  (Ec.2.10). Petitet y col. (1983) obtuvieron una exactitud de  $\pm 0.5\%$  y Vedam y col. (1968) obtuvieron una exactitud en las medidas de  $\pm 0.2\%$ .

Los valores de la velocidad del sonido experimental en el concentrado de tomate (Tabla C. 5, *Apéndice C*), la temperatura y la presión se ajustaron a la ecuación de la velocidad del sonido en función de la presión y de la temperatura (Ec. 2.22). En esta ecuación,  $u_0$  se obtuvo a partir de la Ec.3.21,  $p_0 = 0.1$  MPa,  $m = 3$  y  $n = 2$ . Los coeficientes  $a_{ij}$  del ajuste se muestran en la Tabla 3.8:

$a_{ij}$	$i = 0$	$i = 1$	$i = 2$
$j = 1$	23.309946	-0.15205602	0.00025621058
$j = 2$	-0.10329775	0.00069293472	$-1.162275 \cdot 10^{-6}$
$j = 3$	0.00012453001	$-8.3820962 \cdot 10^{-7}$	$1.4153377 \cdot 10^{-9}$

**Tabla 3. 8 Coeficientes de la Ec. 2.22 para el concentrado de tomate.**

Igualmente se calcularon los coeficientes  $a_{ij}$  para la ecuación de la velocidad del sonido en el agua en función de la presión y de la temperatura (Ec. 2.22). Se utilizaron los valores de  $u$  tomados del NIST (Tabla 3.9).

$a_{ij}$	$i = 0$	$i = 1$	$i = 2$
$j = 1$	-1.197689	0.013170884	$-2.39227613 \cdot 10^{-5}$
$j = 2$	-0.0049202762	$2.3988867 \cdot 10^{-5}$	$-2.5644611 \cdot 10^{-8}$
$j = 3$	$3.9752006 \cdot 10^{-6}$	$-1.9116388 \cdot 10^{-8}$	$2.1954619 \cdot 10^{-11}$

Tabla 3. 9 Coeficientes de la Ec. 2.22 para el agua obtenidos a partir de los valores de  $u$  tomados del NIST

En la Figura 3.24 se representa la velocidad del sonido en el agua y en el concentrado de tomate, desde 0.1 MPa hasta 350 MPa, en intervalos de 50 MPa, a las distintas isotermas a las que se realizaron los experimentos (273.16 K, 283.16 K, 293.16 K, 303.16 K, 313.16 K y 323.16 K).

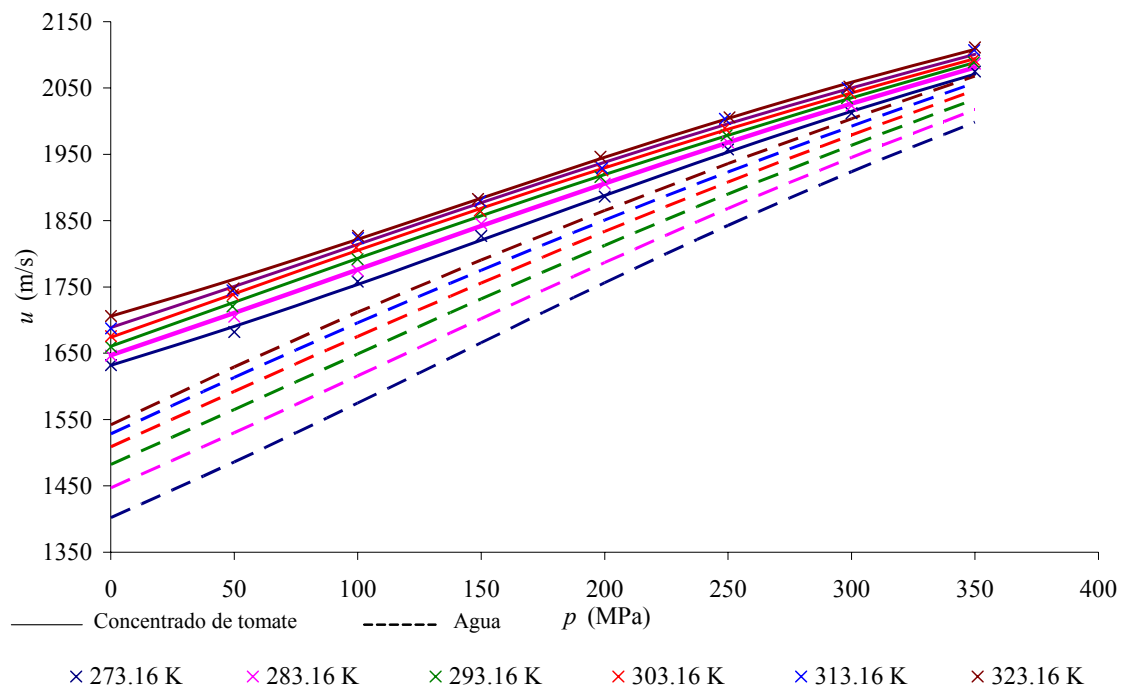


Figura 3. 24 Velocidad del sonido en el concentrado de tomate y en el agua frente a la presión para distintas temperaturas. Los puntos son los valores de  $u$  medidos experimentalmente en el concentrado de tomate, las líneas continuas corresponden a la  $u$  calculada en el concentrado de tomate a partir de la Ec.2.22 y las líneas discontinuas corresponden a la  $u$  calculada en el agua a partir de la Ec.2.22.



La desviación media entre los valores de la  $u$  en el concentrado de tomate obtenidos experimentalmente y los calculados a partir de la Ec.2.22 fue de 0.18% lo que demuestra la bondad del ajuste realizado.

La velocidad del sonido en el concentrado de tomate y en el agua aumenta cuando aumenta la presión y también aumenta cuando aumenta la temperatura.

La velocidad del sonido en el agua es menor que la velocidad del sonido en el concentrado de tomate para todo el intervalo de temperatura y presión estudiado. Ello es esperable; ya que, la velocidad del sonido en sólidos es mayor que en líquidos. La dependencia de la velocidad del sonido con la presión tanto en el concentrado de tomate como en el agua es más notable que la dependencia con la temperatura. Para cada isoterma, la variación de la velocidad del sonido en el concentrado de tomate, desde 0.1 MPa hasta 350 MPa, es de aproximadamente el 25% (Tabla 3.10). Esta variación tiende a disminuir a medida que aumenta la temperatura tal y como se observa en la tabla.

---

$T(K)$	$\Delta p$ (MPa)	$\Delta u$ (%)
273.16	350	27.11
283.16	350	26.74
293.16	350	25.84
303.16	350	24.87
313.16	350	24.85
323.16	350	23.72

---

**Tabla 3. 10 Variación de la velocidad del sonido en el concentrado de tomate desde 0.1 MPa hasta 350 MPa para distintas temperaturas.**

A una presión constante, la velocidad del sonido en el concentrado de tomate aumenta con la temperatura. Este aumento depende de la presión de trabajo y, a medida que aumenta ésta, el incremento experimentado por la velocidad del sonido con la temperatura es menor. La Tabla 3.11 muestra la variación que experimenta la velocidad del sonido en el concentrado de tomate,  $\Delta u$ , para cada isobara, tras un calentamiento de 50 K, desde 273.16 hasta 323.16 K. Se observa claramente como  $\Delta u$  decrece a medida que aumenta la presión, siendo de un 4.55% a presión atmosférica frente a 1.75% a 350 MPa.

---

---

$\Delta T$ (K)	$p$ (MPa)	$\Delta u$ (%)
50	0.1	4.55
50	50	3.90
50	100	3.94
50	150	3.06
50	200	3.19
50	250	2.48
50	300	1.99
50	350	1.75

---

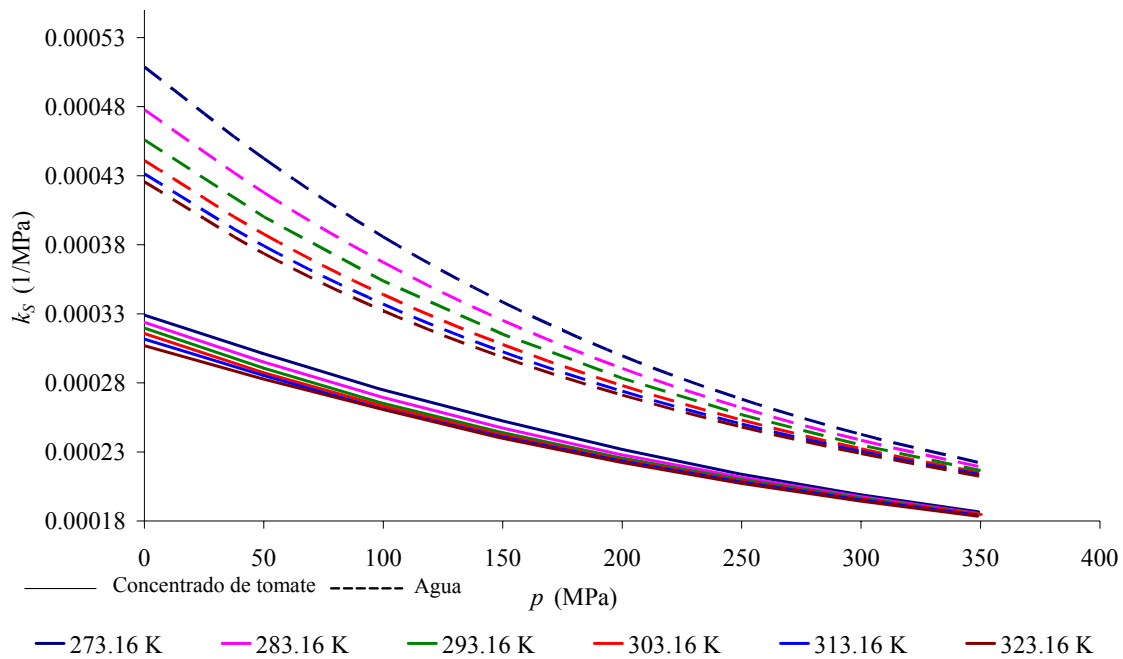
**Tabla 3. 11** Variación de la velocidad del sonido en el concentrado de tomate desde 0.1 MPa hasta 350 MPa para distintas temperaturas.

### **3.2.4 Coeficiente de compresibilidad isoentrópica**

El coeficiente de compresibilidad isoentrópica del concentrado de tomate y del agua se calculó a partir de la Ecuación de Newton-Laplace (Ec. 2.23). Para ello,  $u$  se obtuvo a partir de la Ec. 2.22 y  $\rho$  se calculó a partir de la Ec. 2.18.

En la Tabla C.6 (*Apéndice C*) se muestran los valores numéricos de  $k_S$  para cada valor de  $p$  y de  $T$ .

En la Figura 3.25 se representa el coeficiente de compresibilidad isoentrópica del concentrado de tomate y del agua en función de la presión, en el intervalo desde 0.1 MPa hasta 350 MPa, para cada una de las distintas isothermas a las que se realizaron los experimentos (273.16 K, 283.16 K, 293.16 K, 303.16 K, 313.16 K y 323.16 K).



**Figura 3. 25** Coeficiente de compresibilidad isoentrópica del concentrado de tomate y del agua en función de la presión para distintas isothermas.

El coeficiente de compresibilidad isoentrópica disminuye cuando aumenta la presión y/o cuando aumenta la temperatura. Este comportamiento se podría predecir a partir de la ecuación de Newton-Laplace. Ya se comentó anteriormente cómo, cuando aumenta la presión, la velocidad del sonido y la densidad aumentan también. Por lo tanto, la compresibilidad isoentrópica ha de disminuir con la presión para satisfacer la ecuación de Newton-Laplace.

La Figura 3.25 muestra, además, que la compresibilidad isoentrópica del agua es mayor que la compresibilidad isoentrópica del concentrado de tomate. Esta diferencia es mayor a bajas presiones. A medida que aumenta la presión, la diferencia entre ambas compresibilidades es menor, y las curvas muestran una tendencia asintótica.

Por otra parte, en el Capítulo 1, ya se mencionó que la compresibilidad isoentrópica es menor que la compresibilidad isotérmica. Reordenando la Ec. 1.16 se obtiene:

$$k_T - k_S = \frac{c_p}{T\nu\alpha^2} \tag{Ec.3. 23}$$

Es obvio que el término de la derecha es siempre mayor que cero, pues la única magnitud que pudiera ser negativa para algún valor de  $T$  y  $p$  es la expansibilidad térmica  $\alpha$ . Dado que  $\alpha$  está elevada al cuadrado, siempre ha de cumplirse que  $k_T - k_S > 0$ . Los valores de  $k_T$  y  $k_S$  del concentrado de tomate determinados en este trabajo de Tesis cumplen que  $k_T - k_S > 0$  en todo el intervalo de presión y de temperatura. Se obtuvo una diferencia media de  $k_T - k_S$  igual a  $1.51 \cdot 10^{-5}$  (1/MPa).

### 3.2.5 Calor específico a presión constante

#### 3.2.5.1 Presión atmosférica

El calor específico a presión atmosférica del concentrado de tomate se midió con el calorímetro DSC Q1000 (apartado 2.2.6.1).

Los datos del flujo de calor en función de la temperatura, recogidos mediante el software TA Universal en cada experimento, se introdujeron en la Ec. 2.25 junto con la velocidad de calentamiento empleada (5 K/min y 10 K/min). De esta manera, se obtuvo el calor específico a presión atmosférica,  $c_{p0}$ , del concentrado de tomate.

En la Tabla 3.12 se muestra el  $c_{p0}$  (J/kgK) obtenido en los cuatro experimentos realizados, para las distintas velocidades, y la media de ellos,  $c_{p0\text{medio}}$ .

$T(\text{K})$ ( $\pm 0.01$ )	5 K/min		10 K/min		$c_{p0\text{medio}} \pm \text{DesvStd}$ (J/kgK)	
	$c_{p0}$ n1	$c_{p0}$ n2	$c_{p0}$ n1	$c_{p0}$ n2		
283.16	3805.252	3842.712	3627.013	3590.156	3716.283	$\pm 126.197$
293.16	3905.549	3933.342	3709.184	3660.848	3802.231	$\pm 137.249$
303.16	3973.219	3997.387	3772.625	3727.914	3867.786	$\pm 137.274$
313.16	4013.096	4032.431	3823.982	3785.917	3913.857	$\pm 126.957$
323.16	4039.681	4060.224	3866.276	3828.815	3948.749	$\pm 118.154$
333.16	4063.849	4078.350	3895.277	3863.255	3975.183	$\pm 111.681$
343.16	4086.809	4098.893	3920.654	3896.486	4000.710	$\pm 106.965$

**Tabla 3. 12 Calor específico a presión atmosférica,  $c_{p0}$  (J/kgK), del concentrado del tomate determinado en el DSC, en los cuatro experimentos realizados.  $c_{p0\text{medio}}$  muestra el valor medio  $\pm$  la desviación típica de las medidas hechas.**

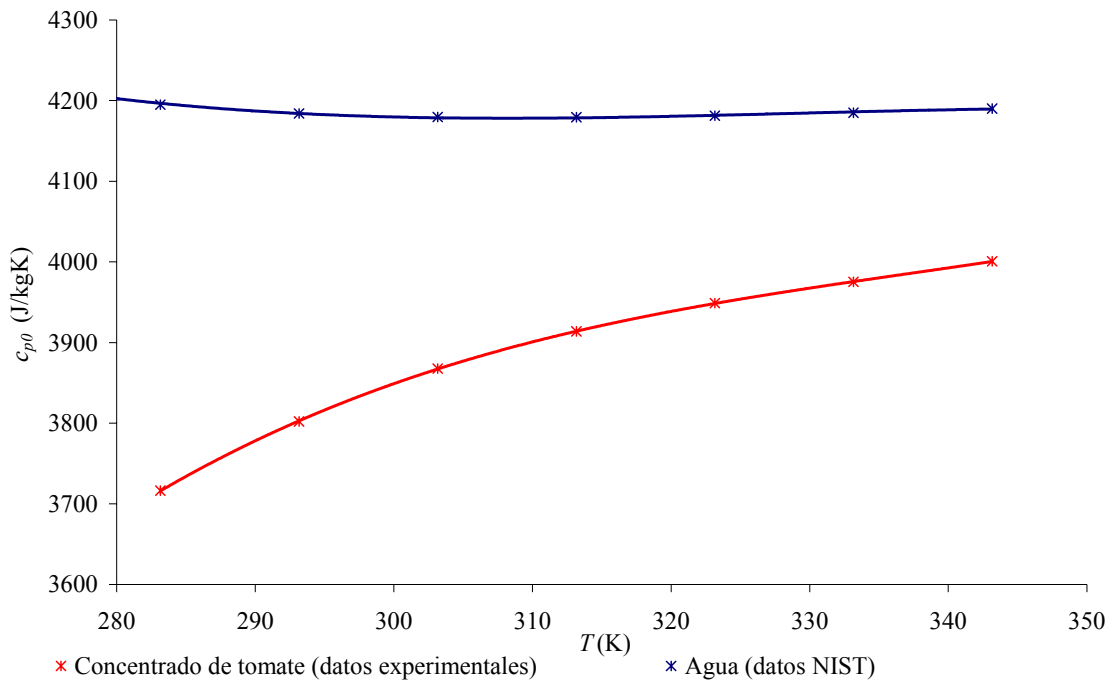
Mediante un ajuste por mínimos cuadrados de los valores de  $c_{p0medio}$  del concentrado de tomate y de la temperatura, se obtuvieron los coeficientes para la Ec.2.25, obteniendo:

$$c_{p0}(T) = -2.9433 \cdot 10^4 + 2.9211 \cdot 10^2 T - 8.5818 \cdot 10^{-1} T^2 - 8.4756 \cdot 10^{-4} T^3; r^2 = 0.999 \quad \text{Ec.3. 24}$$

A partir de los valores  $c_{p0}$  del agua, tomados de la base de datos NIST, se obtuvo de forma similar la Ec.3.25:

$$c_{p0}(T) = 2.2715 \cdot 10^4 - 1.7640 \cdot 10^2 T + 5.5944 \cdot 10^{-1} T^2 - 5.9074 \cdot 10^{-4} T^3; r^2 = 0.999 \quad \text{Ec.3. 25}$$

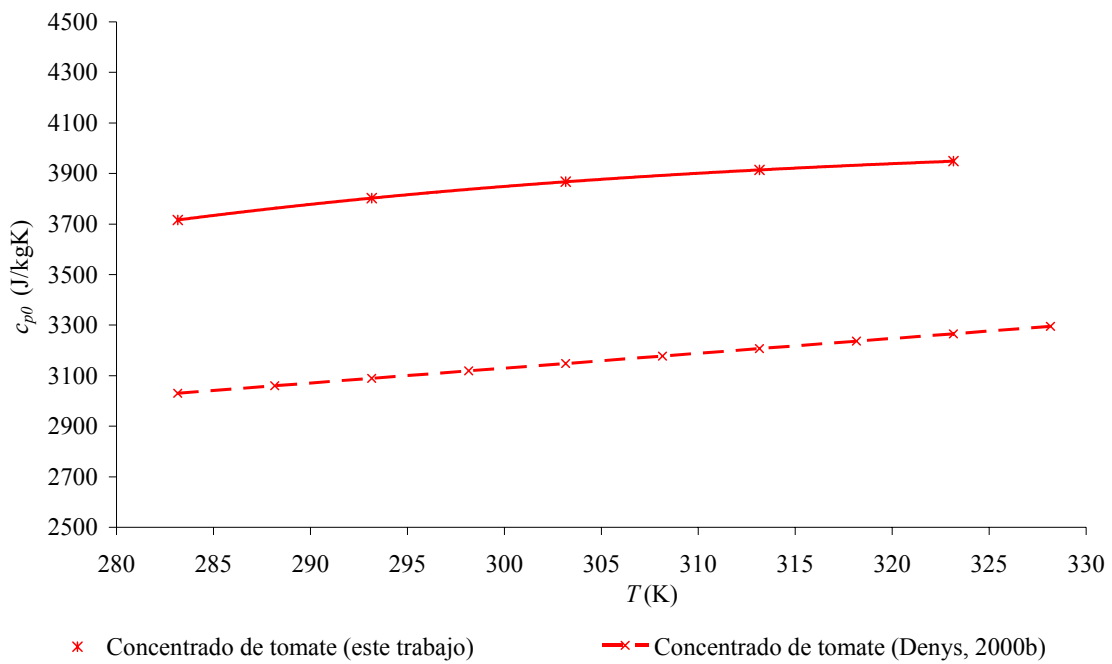
En la Figura 3.26 se representan las curvas  $c_{p0}(T)$  correspondientes al agua y al concentrado de tomate. El  $c_{p0}$  del concentrado de tomate se representa desde 283 K hasta 343 K: los puntos rojos son la media los valores experimentales medidos en el DSC y la línea roja continua es la curva de la Ec.3.24. El  $c_{p0}$  del agua se representa para el intervalo de temperatura desde 283.16 K hasta 343 K. Los puntos azules se tomaron del NIST y la línea azul continua es la curva de la Ec.3.25.



**Figura 3. 26** Calor específico a presión atmosférica (J/kgK) del concentrado de tomate (línea roja) y del agua (línea azul), en función de la temperatura (K).

La Figura 3.26 muestra cómo el calor específico a presión constante del agua varía poco con la temperatura y tiene una tendencia a disminuir ligeramente cuando aumenta ésta. Por el contrario, el calor necesario para aumentar un grado la temperatura de un kilogramo de concentrado de tomate aumenta claramente cuando aumenta la temperatura.

Denys (2000b) observó este mismo comportamiento en sus medidas de  $c_{p0}$  de concentrado de tomate, entre 283.16 K y 333.16 K, hechas también con un DSC (DSC 7, Pekín Elmer). En la Figura 3.27 se comparan los valores obtenidos por este autor ajustados a una curva con  $r^2=0.806$  (Denys, 2000b) con los valores obtenidos en este trabajo de Tesis ajustados a una curva con  $r^2=0.999$ . En ambas curvas se observa cómo  $c_{p0}$  aumenta cuando aumenta la temperatura, siendo la diferencia entre ambas de un 13%.



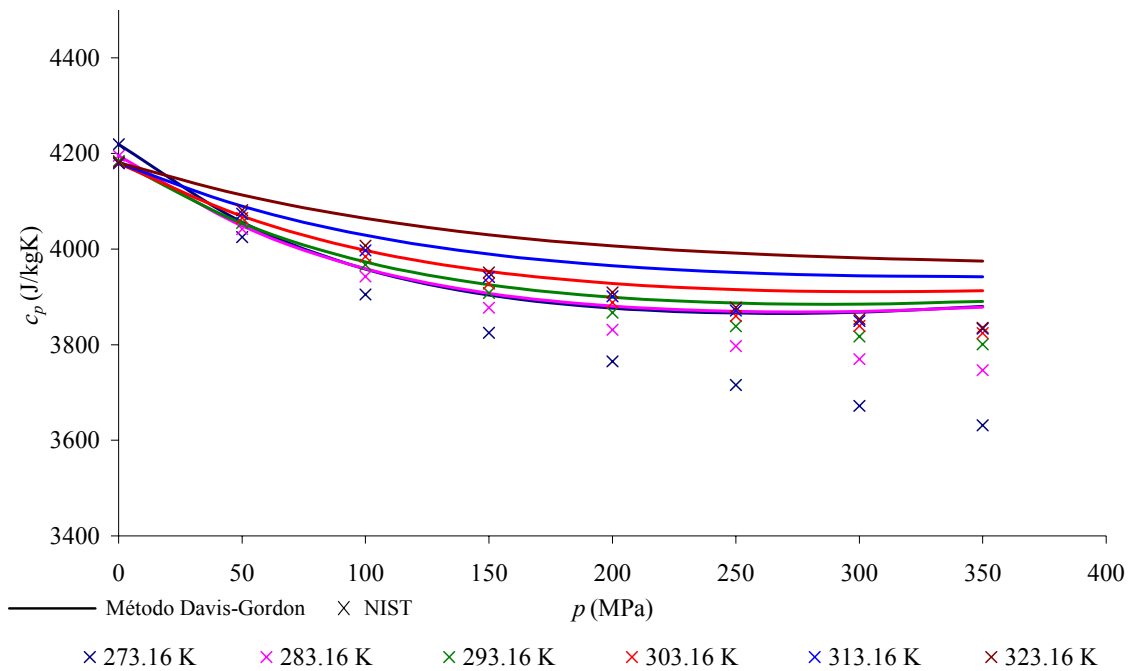
**Figura 3. 27 Comparación del calor específico a presión atmosférica del concentrado de tomate, medido en este trabajo de Tesis con los valores obtenidos por Denys (2000b).**

### 3.2.5.2 Alta Presión

Para la determinación del calor específico a presión constante, en función de la presión y de la temperatura, se aplicó el método computacional que desarrollaron Davis y Gordon (1967).

#### Exactitud del Método de Davis-Gordon. Agua

En la Figura 3.28 se representa el calor específico a presión constante del agua obtenido a partir del Método de Davis-Gordon descrito en el apartado 2.2.6.2 y los correspondientes valores teóricos tomados de la base de datos del NIST desde 0.1 MPa hasta 350 MPa, para cada una de las distintas isotermas a las que se realizaron los experimentos (273.16 K, 283.16 K, 293.16 K, 303.16 K, 313.16 K y 323.16 K).



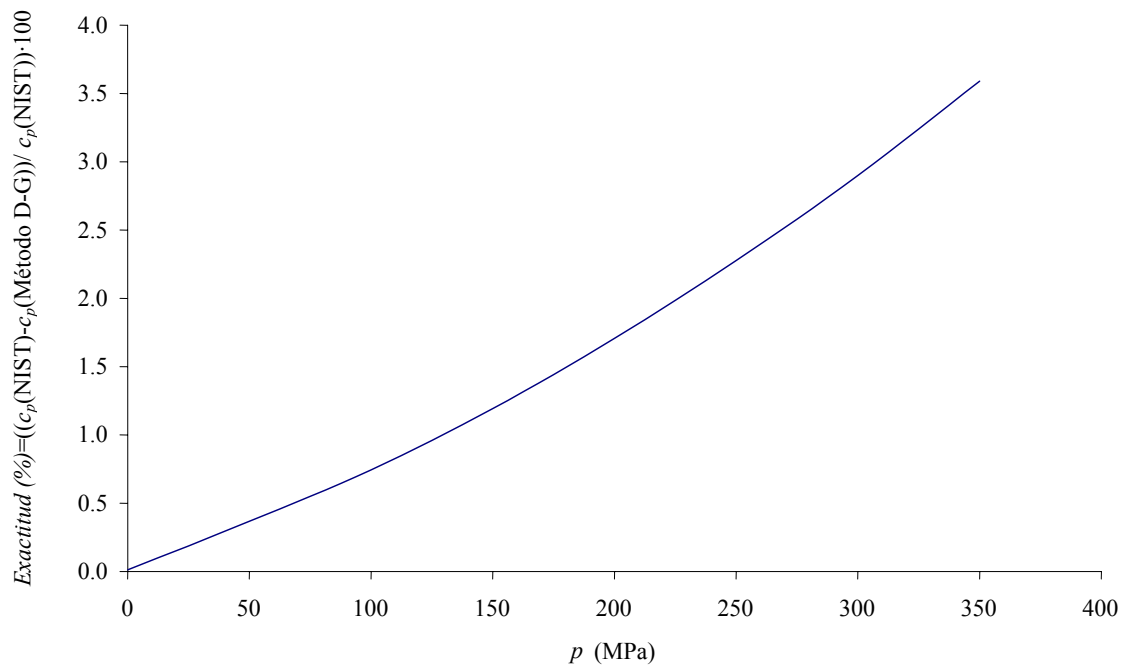
**Figura 3. 28** Calor específico a presión constante del agua en función de la presión para distintas isotermas a partir del método de Davis-Gordon (1967) (línea continua) y calor específico a presión constante del agua tomado de la base de datos del NIST (x).

Los valores obtenidos del NIST muestran cómo el calor específico a presión constante del agua,  $c_p$ , disminuye cuando aumenta la presión y cuando disminuye la temperatura. Se observa en la Figura 3.28 que, a partir de 293.16 K y 250 MPa, el  $c_p$  tiende a un valor constante.

La exactitud del Método de Davis-Gordon para el cálculo del calor específico a presión constante se determinó a partir de la diferencia entre los valores calculados para el agua y los valores teóricos tomados del NIST. El valor medio de esta diferencia, que resultó independiente de la temperatura, fue  $\pm 61$  J/kgK, siendo la exactitud media de 1.6 % (Ec.2.10).

A partir de la diferencia entre los valores de calor específico calculados por el Método de Davis-Gordon y los tomados de NIST se obtiene la exactitud de las medidas de estos valores resultando una media de 1.6%. El error cometido es independiente de la temperatura. En la Figura 3.29 se representa la media de la exactitud para cada presión, considerando la exactitud independiente de la temperatura. A la vista de la figura, el error cometido aumenta cuando aumenta la presión.



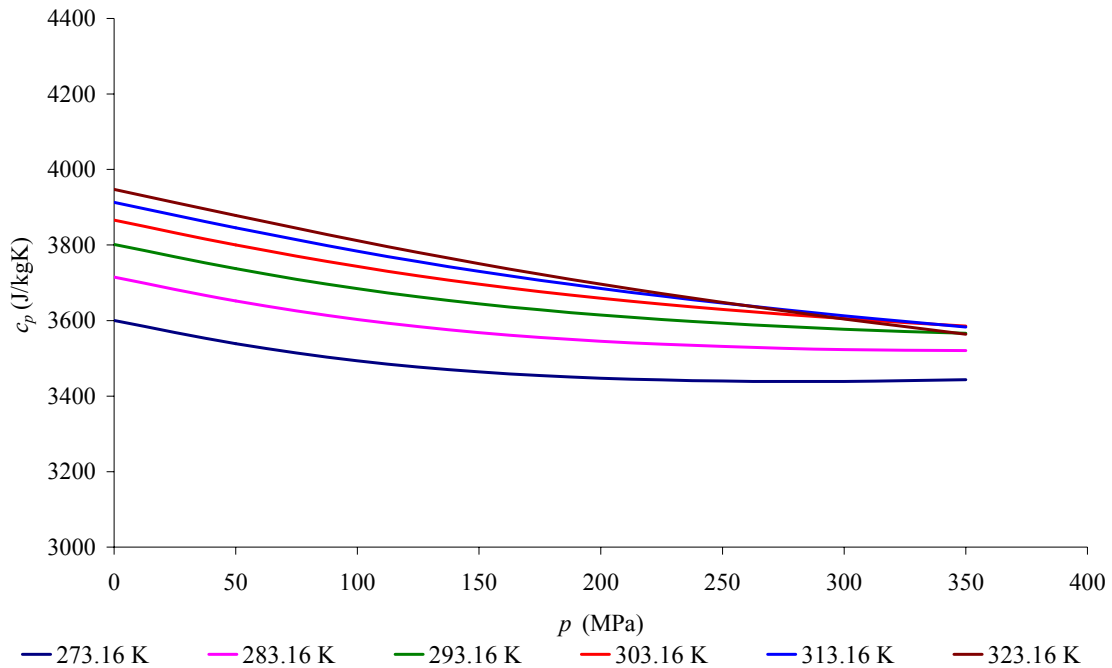


**Figura 3. 29 Exactitud del Método Davis-Gordon (1967) frente a los valores del calor específico a presión constante tomados de NIST en función de la presión.**

### $c_p$ del concentrado de tomate

De la misma manera que para el agua, se calculó el calor específico a presión constante del concentrado de tomate en función de la presión y de la temperatura, los valores obtenidos se muestran en la Tabla C.7 (*Apéndice C*).

En la Figura 3.30 se representa el calor específico a presión constante del concentrado de tomate, en el intervalo desde 0.1 MPa hasta 350 MPa, para cada una de las distintas isotermas a las que se realizaron los experimentos (273.16 K, 283.16 K, 293.16 K, 303.16 K, 313.16 K y 323.16 K).



**Figura 3. 30** Calor específico a presión constante del concentrado de tomate calculado con el Método de Davis-Gordon (1967) en función de la presión para distintas isotermas.

El calor específico a presión constante,  $c_p(p, T)$ , del concentrado de tomate disminuye cuando aumenta la presión y cuando disminuye la temperatura. Darros-Barbosa (2003) determinó el calor específico a presión constante de distintas soluciones acuosas y obtuvo el mismo comportamiento con la presión y con la temperatura que el obtenido en este trabajo de Tesis para el concentrado de tomate.

En la Figura 3.30 se observa que a altas presiones y bajas temperaturas se alcanza un “plateau” que tiende hacia un mínimo del calor específico a presión constante frente a la presión. A medida que aumenta la temperatura, este mínimo aparece a una presión superior: 225 MPa para la isoterma de 273.16 K, 300 MPa para la isoterma de 283.16 K y 310 MPa para la isoterma de 293.16 K.

De las Figuras 3.28 y 3.30 se concluye que el calor específico a presión constante del agua es mayor que el calor específico a presión constante del concentrado de tomate en todo el intervalo de presión y de temperatura.

### 3.2.6 Coeficiente de expansión térmica

A partir del método de Davis-Gordon (1967) también se calculó el coeficiente de expansión térmica del agua y del concentrado de tomate,  $\alpha$ , en función de la presión y de la temperatura.

#### Exactitud del Método de Davis-Gordon. Agua

En la Figura 3.31 se representa el coeficiente de expansión térmica del agua a partir del Método de Davis-Gordon (línea continua) y el coeficiente de expansión térmica del agua tomado de la base de datos del NIST, desde 0.1 MPa hasta 350 MPa, para cada una de las distintas isoterma a las que se realizaron los experimentos (273.16 K, 283.16 K, 293.16 K, 303.16 K, 313.16 K y 323.16 K).

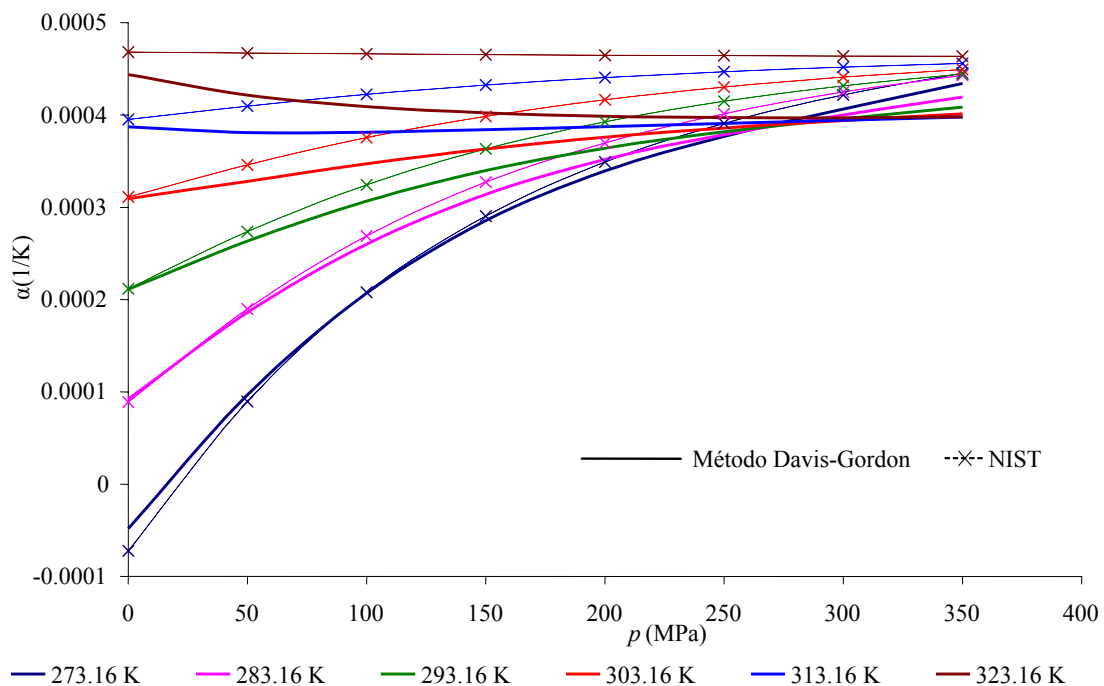


Figura 3. 31 Coeficiente de expansión térmica del agua en función de la presión para distintas isoterma a partir del método de Davis-Gordon (línea continua) y coeficiente de expansión térmica del agua tomado de la base de datos del NIST (-x-).

El coeficiente de expansión térmica del agua aumenta cuando aumenta la presión a las temperaturas más bajas (273.16 K, 283.16 K, 293.16 K y 303.16 K). Sin embargo, a partir de 313.16 K el coeficiente de expansión térmica disminuye cuando aumenta la presión. De la misma forma,  $\alpha$  aumenta cuando aumenta la temperatura hasta la presión de 275 MPa. A partir de esta presión, el coeficiente de expansión térmica aumenta cuando disminuye la temperatura. Estos resultados están en coherencia con los resultados de Ter Minassian y col. (1981) quienes observaron una expansibilidad térmica constante en la isoterma de 323.16 K.

A partir de la diferencia entre los valores de expansibilidad térmica calculados por el Método de Davis-Gordon y los tomados de NIST se obtuvo la exactitud de las medidas resultando un valor medio de 1.72% (Ec.2.10).

#### **$\alpha$ del concentrado de tomate**

En la Figura 3.32 se representa el coeficiente de expansión térmica del concentrado de tomate a partir del Método de Davis-Gordon (línea continua) en función de la presión, desde 0.1 MPa hasta 350 MPa, para cada una de las distintas isothermas a las que se realizaron los experimentos (273.16 K, 283.16 K, 293.16 K, 303.16 K, 313.16 K y 323.16 K). En la Tabla C.8 (*Apéndice C*) se muestran los valores del coeficiente de expansión térmica del concentrado de tomate para cada valor de presión y de temperatura.

El coeficiente de expansión térmica del concentrado de tomate tiene la misma tendencia con la presión y con la temperatura que el agua. Así, el coeficiente de expansión térmica del concentrado de tomate aumenta cuando aumenta la presión hasta 293.16 K. A partir de esta isoterma,  $\alpha$  disminuye cuando aumenta la presión y presenta un comportamiento casi constante en la isoterma de 303.16 K. Por otra parte  $\alpha$ , aumenta cuando aumenta la temperatura hasta aproximadamente 300 MPa. A esta presión el coeficiente de expansión térmica presenta un mínimo en 283.16 K.

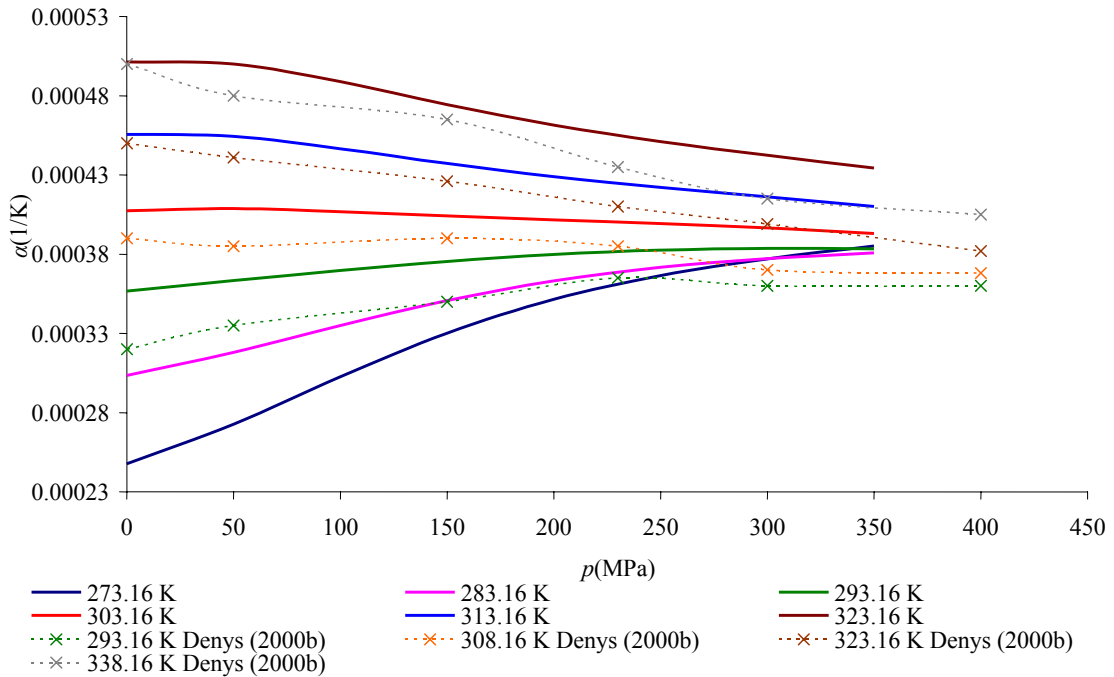


Figura 3. 32 Coeficiente de expansión térmica del concentrado de tomate en función de la presión para distintas isotermas calculado en este trabajo (líneas continuas) y calculado por Denys (2000b) (-x-).

Denys (2000b) determinó el coeficiente de expansión térmica en función de la presión (desde 0.1 MPa hasta 600 MPa) y de la temperatura (293.16 K, 308.16 K, 323.16 K y 338.16 K) a partir de las medidas de incremento de temperatura,  $\Delta T$ , registradas en concentrado de tomate tras una incremento de presión,  $\Delta p$ . Con estos valores experimentales y junto con los valores de calor específico a presión constante, del volumen específico y de la temperatura obtuvo  $\alpha$  según:

$$\alpha = \frac{\Delta T \cdot c_p}{\Delta p \cdot T \cdot v} \tag{Ec.3. 26}$$

Denys (2000b) representó  $\alpha$  frente a  $p$  para cada  $T$  y obtuvo la siguiente expresión para calcular el coeficiente de expansión térmica en función de la  $p$  y de la  $T$ :

$$\alpha(p, T) = (a_1 + b_1 \cdot T) + (a_2 + b_2 \cdot T) \cdot p + (a_3 + b_3 \cdot T) \cdot p^2 \tag{Ec.3. 27}$$

donde  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ , y  $b_3$  son constantes obtenidas del ajuste de  $\alpha$ ,  $T$  y  $p$  (Denys, 2000b).

En la Figura 3.32 se representa también el coeficiente de expansión térmica del concentrado de tomate calculado por Denys (2000b) (puntos + líneas discontinuas) en función de la presión para cada una de las distintas isothermas a las que se realizaron cada uno de los experimentos.

La diferencia entre los valores de este trabajo y los calculados por Denys (2000b) se puede atribuir a que Denys consideró el  $c_p$  del concentrado de tomate constante con la presión para resolver la Ec.3.26. Esto, como se ha visto en el apartado 3.2.5.2, no es así, pues la dependencia de  $c_p$  con la presión no es despreciable.

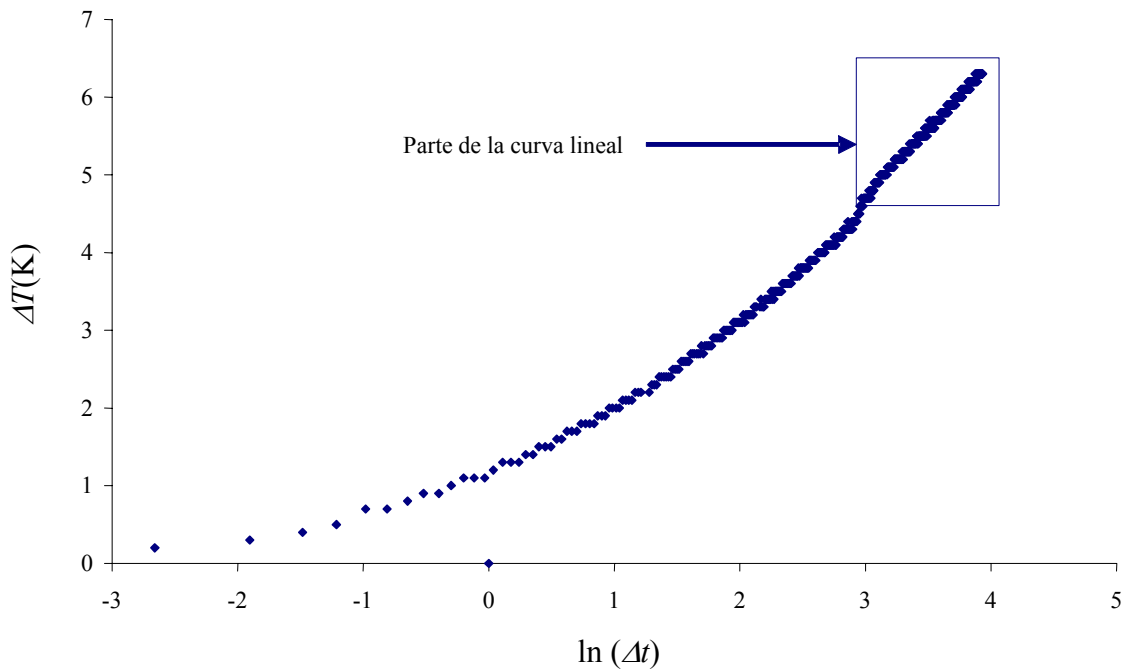
### **3.2.7 Conductividad térmica**

#### **3.2.7.1 Presión atmosférica**

##### **Calibración de la sonda de hilo caliente a presión atmosférica**

La calibración de la sonda de hilo caliente “construida en este trabajo de Tesis (Figura 2.11)” se realizó a presión atmosférica a distintas temperaturas (283.16 K, 293.16 K, 303.16 K, 313.16 K y 323.16 K) con una muestra de glicerina de conductividad térmica conocida (Tabla 2.2). El factor de calibración de la sonda,  $f$ , se obtuvo reordenando la Ec. 2.28 donde  $I=0.061$  A.  $k_0$  se tomó de la Tabla 2.2 y  $m$  es la pendiente de la recta del incremento de temperatura,  $\Delta T$ , en función del logaritmo neperiano del incremento del tiempo,  $\ln(\Delta t)$ .

La Figura 3.33 representa el incremento de temperatura registrado en el termopar de la sonda frente al  $\ln(\Delta t)$  durante un experimento de calibración a 293.16 K. En la figura se observa cómo la curva no presenta un comportamiento lineal hasta transcurrido cierto tiempo debido a que, en los instantes iniciales, parte del calor generado en el pulso se emplea en calentar la sonda y no la muestra. Así, para obtener la pendiente  $m$  de la curva de incremento de la temperatura sólo se empleó la parte lineal de la misma.



**Figura 3.33** Incremento de temperatura frente al logaritmo del incremento del tiempo a lo largo de todo el experimento, desde que comienza el pulso hasta que acaba. Detalle de la parte lineal de la curva.

En la Figura 3.34 se muestran las rectas del incremento de temperatura frente al  $\ln(\Delta t)$  para cada temperatura a la que se realizó la calibración de la sonda de hilo caliente.

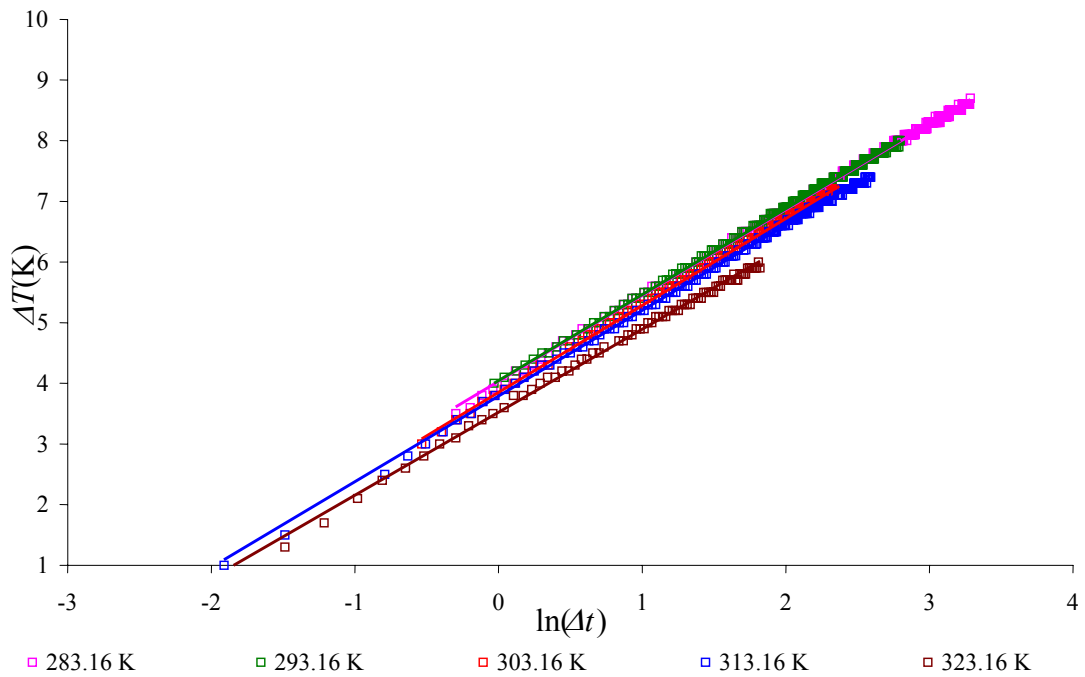


Figura 3. 34 Incremento de temperatura en función del  $\ln(\Delta t)$  para cada temperatura a la que se realizó el cálculo del factor de calibración de la sonda de hilo caliente a presión atmosférica.

Para cada temperatura se realizaron dos experimentos. En la Tabla 3.13 se muestran los valores del factor de calibración calculado a partir de la Ec.3.29 para cada temperatura. Los datos que se muestran en la tabla corresponden a la media de los dos experimentos de cada  $T$ :

$T$ (K)	$I$ (A)	$k_{\text{glicerina}}$ (W/m K)	$m_{\text{medio}}$	$f$ ( $\Omega$ /m)
283.16 K	0.061	0.284	14.15	1356.76
293.16 K	0.061	0.286	14.20	1371.91
303.16 K	0.061	0.286	14.23	1374.13
313.16 K	0.061	0.286	14.13	1364.28
323.16 K	0.061	0.287	13.68	1324.85

Tabla 3. 13 Factor de calibración de la sonda de hilo caliente.

El valor final que se utilizó para el cálculo de la conductividad térmica del concentrado de tomate a presión atmosférica se obtuvo a partir de la media de todos los

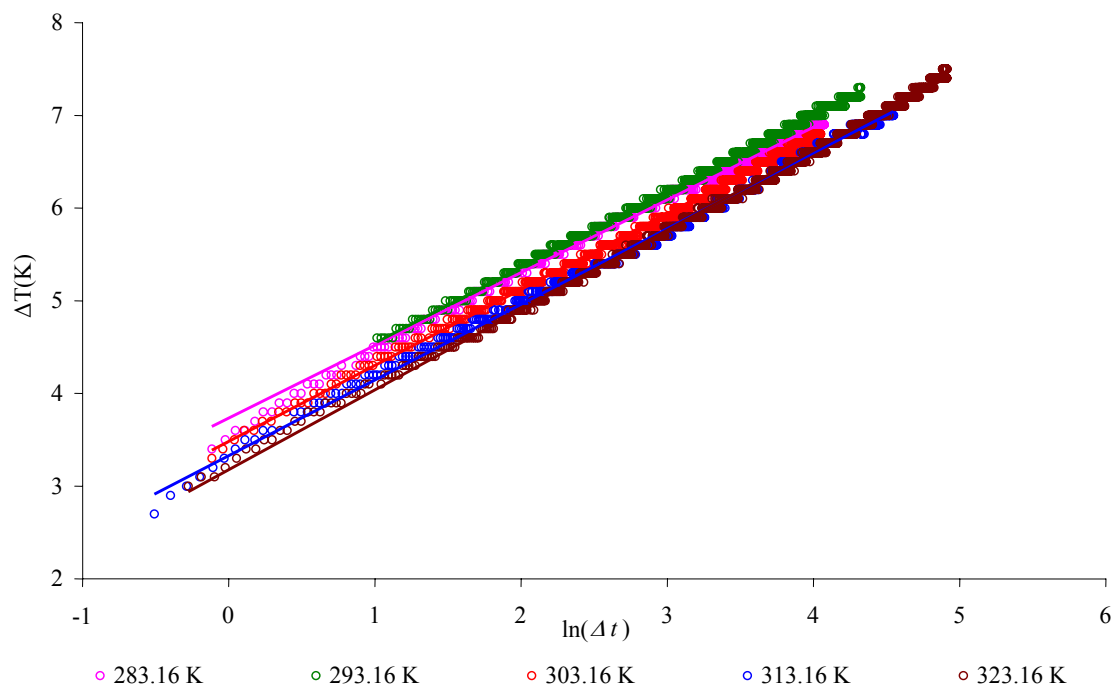


valores de  $f$  de la Tabla 3.13,  $f = (1358.39 \pm 19.96) \Omega/m$ , pues el factor de calibración de la sonda es una propiedad intrínseca de la misma, independiente de la temperatura.

### **Conductividad térmica del concentrado de tomate a presión atmosférica**

Se midió la conductividad térmica a presión atmosférica del concentrado de tomate a distintas temperaturas. Para ello, se introdujo en el contenedor de muestra el concentrado de tomate y se procedió como se explica en el apartado 2.2.8.1. durante los experimentos, la temperatura aumentó alrededor de 6-7 K hasta que empezó a ser constante.

En la Figura 3.35 se muestran las rectas de  $\Delta T$  en función de  $\ln(\Delta t)$  para cada una de las temperaturas a las que se realizaron los experimentos (283.16 K, 293.16 K, 303.16 K, 313.16 K y 323.16 K). A partir de estas rectas se obtuvieron los distintos valores de  $m$ .



**Figura 3. 35 Incrementos de temperatura en función del  $\ln(\Delta t)$  registrados en experimentos a presión atmosférica y distintas temperaturas para la determinación de la conductividad térmica del concentrado de tomate.**

La conductividad térmica del concentrado de tomate se calculó a partir de la Ec. 2.28, donde  $I = 0.061$  A,  $f = 1358.39$   $\Omega/m$  y  $m$  es la pendiente de las rectas  $\Delta T$  en función de  $\ln(\Delta t)$  del concentrado de tomate ( Figura 3.35 y Tabla 3.14). En la Tabla 3.14 se muestran los resultados de la conductividad térmica del concentrado de tomate a presión atmosférica.

$T$ (K)	$m$	$r^2$	$k_o$ (W/m K)(Ec.2.27)
283.16	0.7848	0.995	0.5125
293.16	0.8163	0.9971	0.4927
303.16	0.8199	0.9971	0.4906
313.16	0.8167	0.9963	0.4925
323.16	0.8612	0.9974	0.4671

**Tabla 3. 14 Conductividad térmica del concentrado de tomate a presión atmosférica y distintas temperaturas**

La conductividad térmica del concentrado de tomate a presión atmosférica no tiene una tendencia clara con la temperatura. Desde 283.16 K hasta 313.16 K se puede considerar prácticamente constante. A partir de la temperatura de 323.16 K, la conductividad térmica disminuye de una manera más notable. Denys (2000b) midió la conductividad térmica del concentrado de tomate, también con la técnica del hilo caliente, para dos temperaturas: 303.16 K y 333.16 K (fuera del intervalo de las medidas de este trabajo). A 303.16 K obtuvo una  $k = 0.53$  W/mK. La diferencia con el valor obtenido en este trabajo Tesis para esa temperatura es de 7.3%.

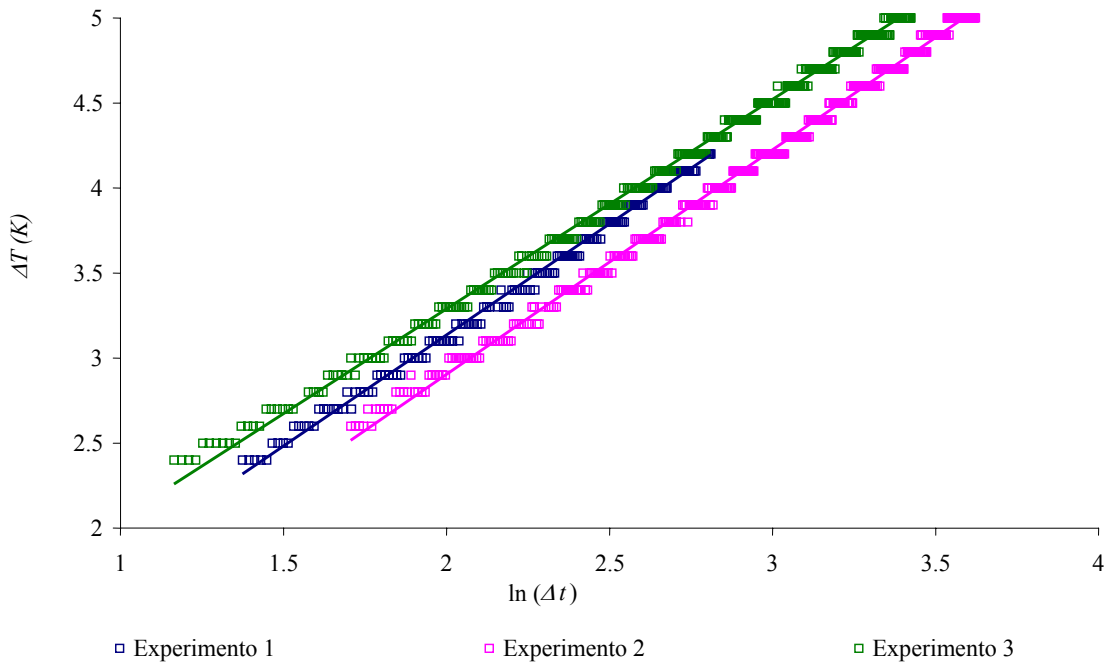
### 3.2.7.2 Alta presión

#### Calibración de la sonda de hilo caliente a alta presión

La calibración de la sonda de hilo caliente a alta presión se llevó a cabo con glicerina de igual manera que a presión atmosférica, empleando la Ec.3.28, donde  $I = 0.15$  A. Dado que no se poseen datos de la conductividad térmica de la glicerina a alta presión, ésta se estimó en 0.286 W/m, que es la conductividad térmica correspondiente a presión atmosférica y 303.16 K. Para calcular  $m$ , se representó  $\Delta T$  en función de  $\ln(\Delta t)$

y se cogió la parte lineal. Como ya se ha comentado, los primeros valores se descartaron, ya que, correspondían al aumento de la temperatura del hilo caliente y no al aumento de la temperatura de la glicerina. Los valores se ajustaron los valores a una recta y la pendiente de ésta, definió e valor de  $m$ .

En la Figura 3.36 se representan las rectas de  $\Delta T$  frente a  $\ln(\Delta t)$  para los tres experimentos a los que se realizó la calibración, para  $T = 303.16$  K y  $p = 300$  MPa.



**Figura 3. 36 Calibración de la sonda con glicerina a alta presión. Incremento de temperatura en función del  $\ln(\Delta t)$  para cada experimento a  $T = 303.16$  K y  $p = 300$  MPa.**

En la Tabla 3.15 se muestran los valores del factor de calibración para los tres experimentos realizados.

$T$ (K)	$I$ (A)	$k_{glicerina}$ (W/m K)	$r^2$	$m$	$f$ ( $\Omega$ /m)
303.16 K	0.15	0.286	0.995	1.3072	206.05
303.16 K	0.15	0.286	0.997	1.3202	208.10
303.16 K	0.15	0.286	0.998	1.232	194.19

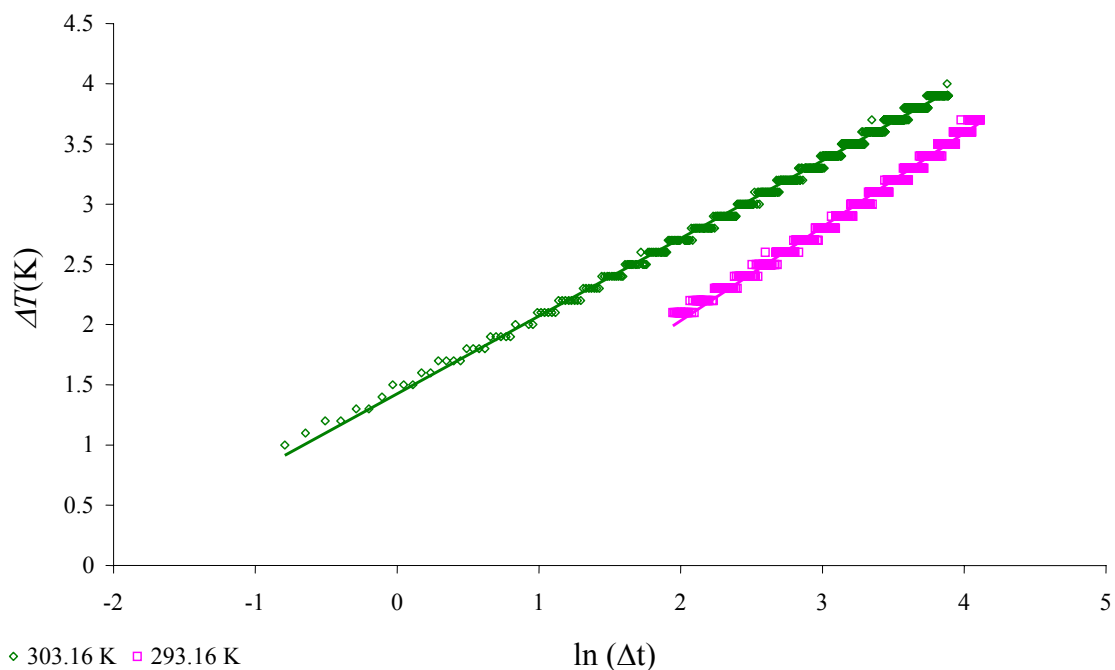
**Tabla 3. 15 Factor de calibración de la sonda de hilo caliente a alta presión.**

El valor final del factor de calibración de la sonda de hilo caliente a alta presión se obtuvo de la media de los tres experimentos:  $f = (202.78 \pm 7.50) \Omega/m$ . El factor de calibración es independiente de la temperatura.

### **Conductividad térmica del concentrado de tomate a $p = 300$ MPa**

La conductividad térmica del tomate concentrado se calculó a partir de la Ec. 2.27, donde  $I = 0.15$  A,  $f = 202.78 \Omega/m$  y  $m$  es la pendiente de las rectas  $\Delta T$  en función de  $\ln(\Delta t)$  del tomate concentrado.

En la Figura 3.37 se muestran las rectas  $\Delta T$  en función de  $\ln(\Delta t)$  para el concentrado de tomate a 300 MPa y a las temperaturas 293.16 K y 303.16 K.



**Figura 3. 37 Incremento de la  $T$  en función del  $\ln(\Delta t)$  para el concentrado de tomate para dos temperaturas.**

En la Tabla 3.16 se presentan los resultados de la conductividad térmica del concentrado de tomate para las temperaturas de 293.16 K y 303.16 K y para  $p = 300$  MPa.

---

$T$ (K)	$m$	$r^2$	$k$ (W/m K)(Ec.2.28)
293.16	0.7793	0.9923	0.4734
303.16	0.6452	0.9969	0.5627

---

**Tabla 3. 16** Conductividad térmica del concentrado de tomate a  $p = 300$  MPa y dos temperaturas:  $T = 293.16$  K y  $T = 303.16$  K.

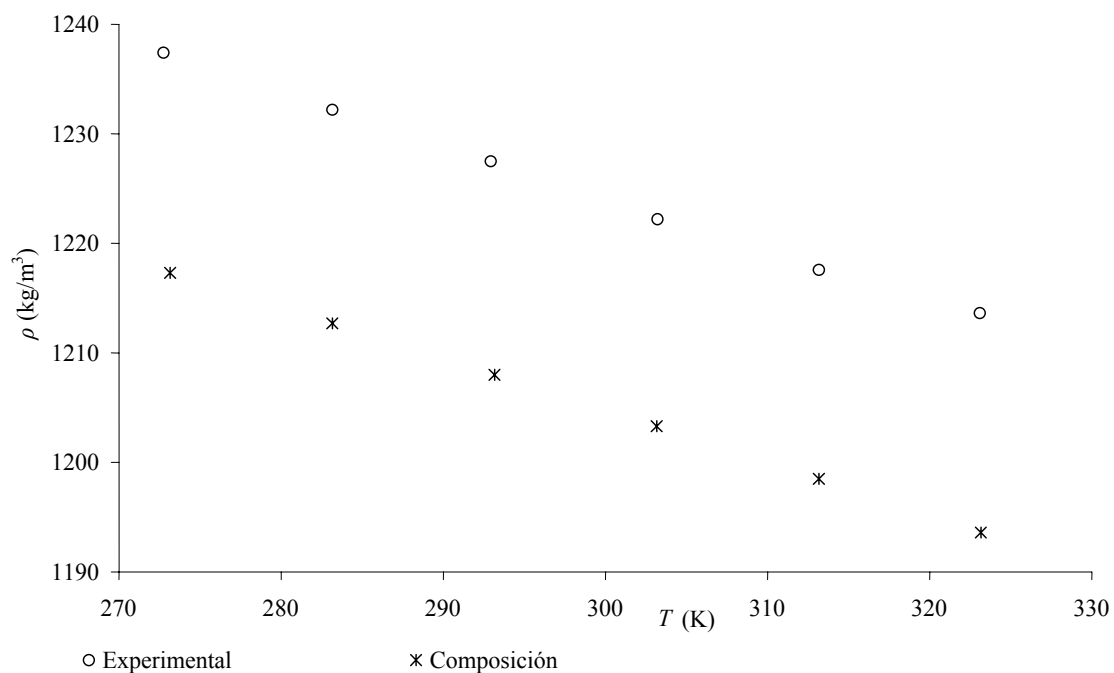
Denys (2000b) determinó la conductividad térmica del concentrado de tomate a la temperatura de 303.16 K y  $p = 300$  MPa, obteniendo un valor de 0.6331 W/mK. La diferencia entre la conductividad obtenida en este trabajo de Tesis y la obtenida por Denys (2000b) es de 11.12%. Esta diferencia es alta y puede ser debida a distintos factores, entre ellos que las muestras de concentrado de tomate son de distinto origen y distinta composición. Por otra parte, hay que tener en cuenta que la calibración de la sonda de hilo caliente a alta presión en este trabajo de Tesis no es buena; ya que, se tomó la conductividad térmica de la glicerina a presión atmosférica. Dada la importancia del factor de calibración en la medida final de la conductividad térmica, esta es una fuente grande de error, por lo que los valores determinados de  $k$  en el concentrado de tomate se consideran solo “estimaciones”.

### 3.3 Simulación del procesado a alta presión en la industria alimentaria

#### 3.3.1 Estimación de propiedades termodinámicas a alta presión a partir de la composición del alimento.

##### 3.3.1.1 Densidad

En la Figura 3.38 se representa la densidad del concentrado de tomate, a 300 MPa y en función de la temperatura, calculada a partir de su composición (Otero y col., 2009) y la obtenida experimentalmente en este trabajo de Tesis mediante la célula de medida de propiedades volumétricas construida.

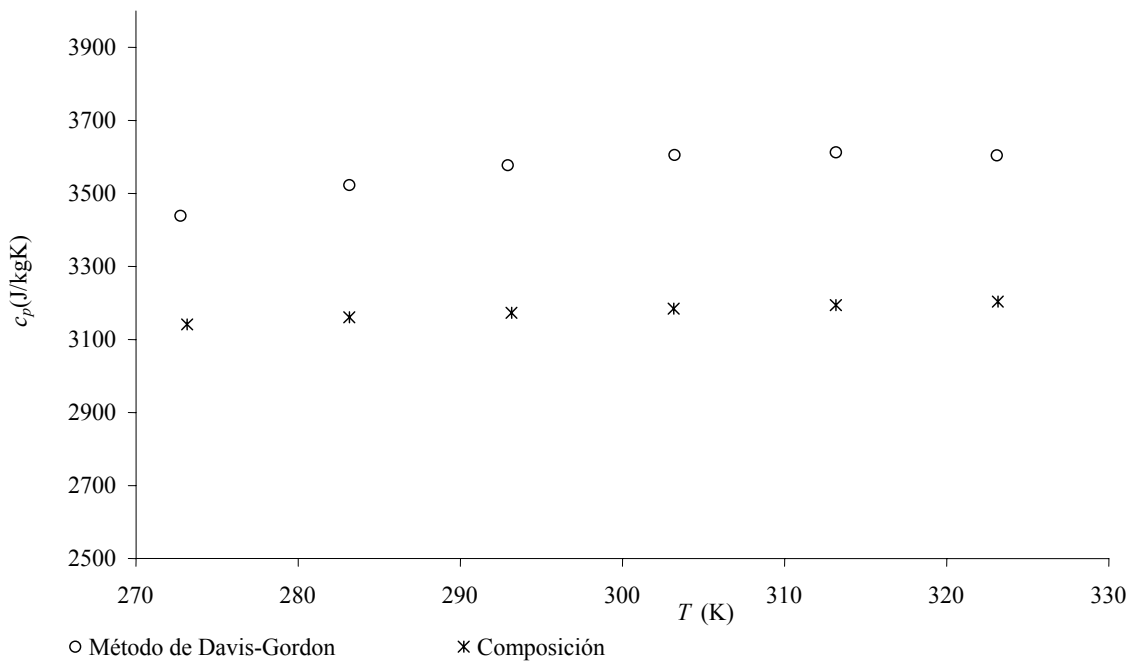


**Figura 3. 38 Densidad del concentrado de tomate en función de la temperatura a  $p = 300$  MPa calculada a partir de su composición (asteriscos) y determinada experimentalmente (puntos).**

La diferencia media entre estos valores es de 1.59 %. Esta diferencia es mucho mayor que la exactitud estimada para el método (0.095%).

### 3.3.1.2 Calor específico a presión constante

En la Figura 3.39 se representa el calor específico,  $c_p$ , del concentrado de tomate calculado frente a la temperatura para la isobara de 300 MPa a partir de su composición (Otero y col., 2009) y el obtenido en este trabajo de Tesis a partir del Método de Davis-Gordon.

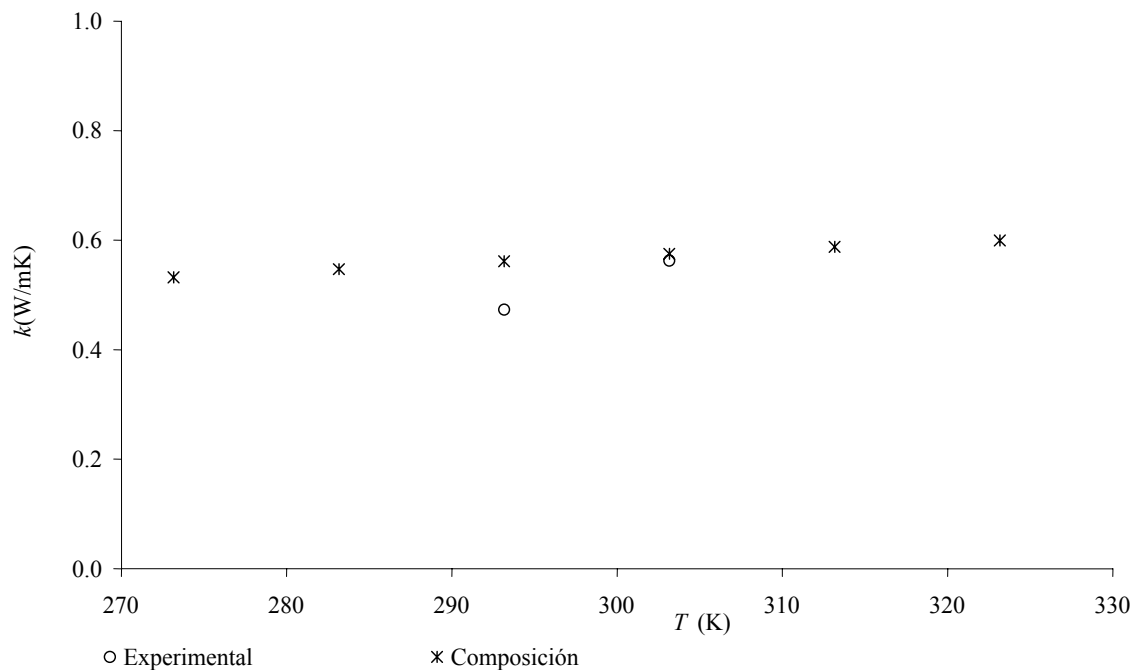


**Figura 3. 39** Calor específico a  $p = 300$  MPa en función de la temperatura del concentrado de tomate calculado a partir de su composición (asteriscos) y el determinado a partir del Método de Davis-Gordon (puntos).

La diferencia media entre los valores del calor específico a presión constante calculados a partir de la composición y los obtenidos a partir de medidas experimentales con el Método de Davis-Gordon (1967) es de 10.76 %.

### 3.3.1.3 Conductividad térmica

En la Figura 3.40 se representa la conductividad térmica del concentrado de tomate calculada a partir de la composición (Otero y col., 2009) frente a la temperatura para la isobara de 300 MPa. También se representan los dos valores obtenidos experimentalmente en este trabajo de Tesis para  $T = 293.16$  K y  $303.16$  K y  $p = 300$  MPa.



**Figura 3. 40** Conductividad térmica del concentrado de tomate calculada a partir de la composición (asteriscos) y determinada experimentalmente (puntos) en función de la temperatura y  $p = 300$  MPa.

La diferencia media entre los valores de la conductividad térmica calculados a partir de la composición y los obtenidos a partir de las medidas experimentales es de 10.43%.



### 3.3.2 Resultados experimentales del procesado a alta presión

La Figura 3.41 muestra las tres etapas características de un experimento de procesado a alta presión: compresión, periodo a presión constante y expansión. En el experimento de la figura, la etapa de compresión tuvo una duración de 144 s durante los cuales la presión aumentó a una tasa de 2.06 MPa/s hasta alcanzar 300 MPa. En la etapa siguiente, esta presión se mantuvo constante durante 900 s, al final de los cuales se llevó a cabo la expansión. En esta etapa, de 42 s de duración, la presión disminuyó a 7.03 MPa/s hasta alcanzar la presión atmosférica.

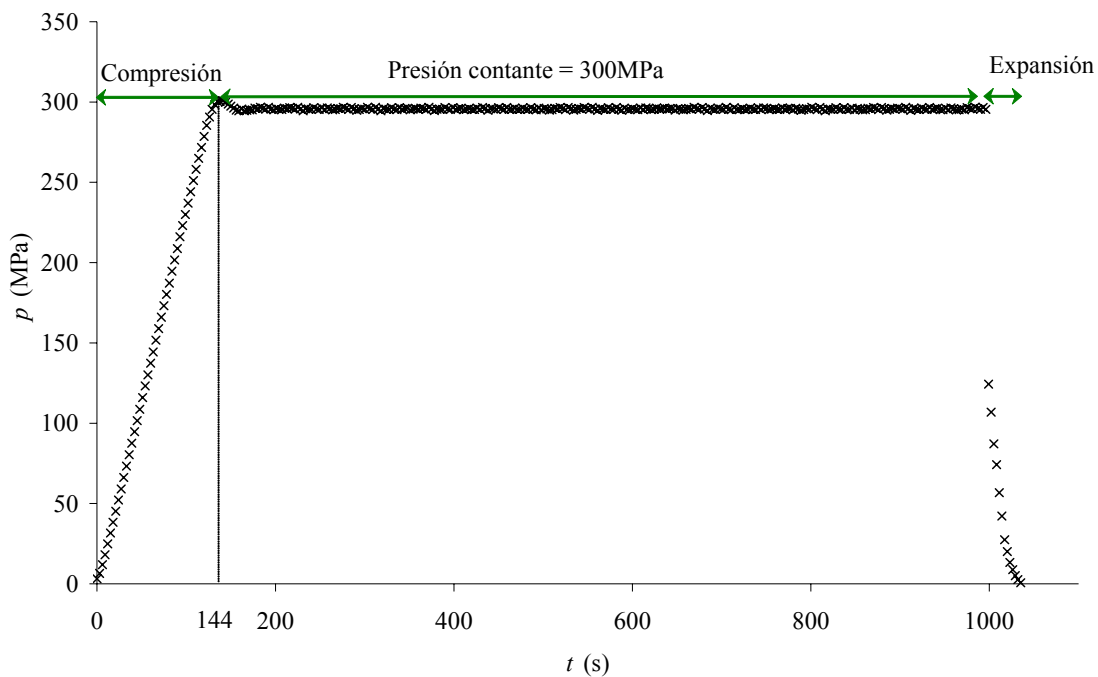
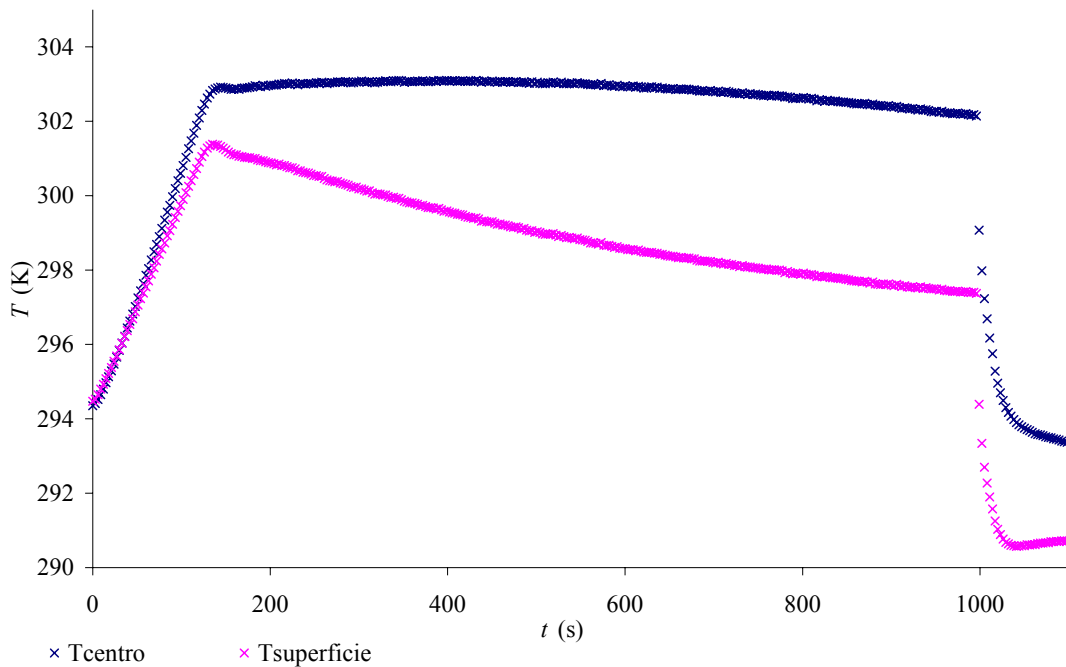


Figura 3. 41 Tratamiento a alta presión en concentrado de tomate. Evolución de la presión a lo largo del tiempo en las tres etapas características del proceso: compresión, presión constante y expansión.

La Figura 3.42 muestra la evolución temporal de la temperatura, registrada por sendos termopares situados en el centro y en la superficie de la muestra, durante el tratamiento a alta presión. Después de la compresión, el máximo incremento de temperatura fue de  $8.51 \pm 0.09$  K en el centro de la muestra y  $6.85 \pm 0.10$  K en la superficie. El calor generado durante la compresión en la superficie de la muestra se

evacuó más rápidamente debido a su proximidad al contorno refrigerado de la vasija. En la expansión, la temperatura disminuyó  $8.07 \pm 0.05$  K en el centro de la muestra y  $6.77 \pm 0.005$  K en su superficie. La diferencia entre las dos temperaturas fue un poco menor; ya que, la expansión se llevó a cabo más rápidamente.



**Figura 3. 42** Evolución de la temperatura en el centro y en la superficie de una muestra de concentrado de tomate durante un tratamiento a 300 MPa. La temperatura inicial, tanto en la muestra como en el fluido presurizador, fue de 294.47 K.

Este ensayo se realizó por duplicado, obteniéndose prácticamente la misma evolución temporal de la temperatura en la muestra.

### **3.3.3 Modelización de la transmisión de calor durante el tratamiento a alta presión**

Para llevar a cabo la modelización de la transmisión de calor durante el tratamiento a alta presión se resolvieron las ecuaciones de Fourier (Ec.1.33) y las ecuaciones de Navier-Stokes (Ecs. 1.34 y 1.35). Para ello, se emplearon tanto las propiedades termodinámicas del concentrado de tomate, determinadas

experimentalmente en este trabajo de Tesis (Modelo Experimental) como aquellas estimadas a partir de la composición (Modelo Composición).

A continuación, se muestra para cada sub-dominio ( $\Omega_{FP}$ ,  $\Omega_M$  y  $\Omega_V$ ) los distintos polinomios de ajuste empleados en el modelo para las propiedades termodinámicas.

**Fluido presurizador (agua),  $\Omega_{FP}$**

En la Tabla 3.17 se muestran las ecuaciones de las propiedades termodinámicas del agua. Estas ecuaciones se obtuvieron a partir del ajuste de los valores de las propiedades del agua tomadas del NIST a distintos polinomios.

$\Omega_{FP}$	$\rho(T) _{300 MPa} = -3.4091 \cdot 10^{-7} T^4 + 4.1619 \cdot 10^{-4} T^3 - 1.9080 \cdot 10^{-1} T^2 + 3.8448 \cdot 10 T - 1.7382 \cdot 10^3$ $c_p(T) _{300 MPa} = 2.8061 \cdot 10^{-4} T^3 - 2.6455 \cdot 10^{-1} T^2 + 8.3855 \cdot 10 T - 5.1046 \cdot 10^3$ $\alpha(p, T) = -4.198 \cdot 10^{-3} + 9.387 \cdot 10^{-6} p + 2.1097 \cdot 10^{-5} T - 1.7125 \cdot 10^{-9} p^2 - 2.07647 \cdot 10^{-8} T^2 - 2.75013 \cdot 10^{-8} pT$ $\forall t \in (0, 144] \rightarrow 2.3414t - 2.6468$ $p \rightarrow \forall t \in (144, 996) \rightarrow 300$ $\forall t \in [996, 1038) \rightarrow 295.48 - 7.035(t - 996)$ <p>donde <math>t</math> es el tiempo</p> $k(T) _{300 MPa} = 7.1958 \cdot 10^{-11} T^6 - 1.3093 \cdot 10^{-7} T^5 + 9.9167 \cdot 10^{-5} T^4 - 4.0019 \cdot 10^{-2} T^3 + 9.0752 T^2 - 1.0965 \cdot 10^3 T + 5.5152 \cdot 10^4$ $\eta(T) _{300 MPa} = 6.1549 \cdot 10^{-11} T^4 - 7.9088 \cdot 10^{-8} T^3 + 3.8236 \cdot 10^{-5} T^2 - 8.2532 \cdot 10^{-3} T + 6.7247 \cdot 10^{-1}$
---------------	--

**Tabla 3. 17 Ecuaciones de las propiedades termodinámicas del agua implicadas en la simulación del procesado a alta presión en el dominio del fluido presurizador ( $\Omega_{FP}$ ).**

**Muestra (concentrado de tomate),  $\Omega_M$**

*Modelo Experimental*

Se calcularon los valores de la densidad del concentrado de tomate para distintas temperaturas y a 300 MPa a partir de la Ec.2.19. Estos valores de la densidad del concentrado de tomate se ajustaron a un polinomio de tercer grado que se muestra en la Tabla 3.18.

Los valores del calor específico del concentrado de tomate para distintas temperaturas y 300 MPa se tomaron de la Tabla C.7 (*Apéndice C*) y se ajustaron al polinomio de sexto grado que se muestra en la Tabla 3.18.

Los valores del coeficiente de expansión térmica del concentrado de tomate para distintas temperaturas y presiones se tomaron de la Tabla C.8 (*Apéndice C*) y se ajustaron al polinomio que se muestra en la Tabla 3.18.

Los valores de la conductividad térmica del concentrado de tomate para distintas temperaturas y 300 MPa fueron determinados de acuerdo a Otero y col. (2009) y se ajustaron a un polinomio de tercer grado que se muestra en la Tabla 3.18.

$\Omega_M$	$\rho(T) _{300\text{ MPa}} = 4 \cdot 10^{-5} T^3 - 0.0387 T^2 + 10.722 T + 289.12$ $c_p(T) _{300\text{ MPa}} = -6.944 \cdot 10^{-10} T^6 + 1.2423 \cdot 10^{-6} T^5 - 9.2501 \cdot 10^{-4} T^4 + 0.36774 T^3 - 82.624 T^2 + 9.9997 \cdot 10^3 T - 5.0905 \cdot 10^5$ $\alpha(p, T) = 5.16 \cdot 10^{-4} + 3.815 \cdot 10^{-6} p - 5.9071 \cdot 10^{-6} T - 2.7663 \cdot 10^{-10} p^2 + 1.8209 \cdot 10^{-8} T^2 - 1.2296 \cdot 10^{-8} p T$ $p \rightarrow \forall t \in (0, 144] \rightarrow 2.3414 t - 2.6468$ $\forall t \in (144, 996) \rightarrow 300$ $\forall t \in [996, 1038) \rightarrow 295.48 - 7.035(t - 996)$ <p>donde <math>t</math> es el tiempo</p> $k(T) _{300\text{ MPa}} = -4.7222 \cdot 10^{-8} T^3 + 3.7507 \cdot 10^{-5} T^2 - 8.3986 \cdot 10^{-3} T + 9.9003 \cdot 10^{-1}$
------------	--

**Tabla 3. 18** Ecuaciones de las propiedades termodinámicas implicadas en la simulación del procesado a alta presión en el dominio de la muestra de concentrado de tomate ( $\Omega_M$ ).

Modelo composición

Las propiedades termodinámicas del concentrado de tomate a partir de la composición del mismo fueron determinadas en el apartado 3.3.1. Los valores de la densidad, el calor específico y la conductividad térmica en función de la temperatura a 300 MPa se ajustaron a las ecuaciones correspondientes de la Tabla 3.19. El coeficiente de expansibilidad térmica se obtuvo a partir de la Ec. 1.4, donde  $v$  es el volumen específico determinado a partir de la composición del alimento.

$\Omega_M$	$\rho(T) _{300\text{ MPa}} = -2.7778 \cdot 10^{-6} T^3 + 2.1454 \cdot 10^{-3} T^2 - 1.0108 T + 1.39 \cdot 10^3$ $c_p(T) _{300\text{ MPa}} = -1.8472 \cdot 10^{-8} T^6 + 3.3796 \cdot 10^{-5} T^5 - 2.5744 \cdot 10^{-2} T^4 + 10.451 T^3 - 2.3848 \cdot 10^3 T^2 + 2.9003 \cdot 10^5 T - 1.4683 \cdot 10^7$ $\alpha(p, T) = 2.019 \cdot 10^{-4} + 8.13779 \cdot 10^{-6} p - 6.733 \cdot 10^{-6} T - 1.23303 \cdot 10^{-9} p^2 + 2.2907593 \cdot 10^{-8} T^2 - 2.41604 \cdot 10^{-4} p T$ $\forall t \in (0, 144] \rightarrow 2.3414 t - 2.6468$ $p \rightarrow \forall t \in (144, 996) \rightarrow 300$ $\forall t \in [996, 1038) \rightarrow 295.48 - 7.035(t - 996)$ <p>donde <math>t</math> es el tiempo</p> $k(T) _{300\text{ MPa}} = -4.7222 \cdot 10^{-8} T^3 + 3.7507 \cdot 10^{-5} T^2 - 8.3986 \cdot 10^{-3} T + 9.9003 \cdot 10^{-1}$
------------	---

Tabla 3. 19 Ecuaciones de las propiedades termodinámicas determinadas a partir de la composición del alimento, implicadas en la simulación del procesado a alta presión en el dominio de la muestra de concentrado de tomate ( $\Omega_M$ ).

Contenedor de muestra y vasija de alta presión (acero),  $\Omega_C$ ,  $\Omega_M$

Las propiedades termodinámicas ( $\rho$ ,  $c_p$  y  $k$ ) en el dominio del contenedor de muestra ( $\Omega_C$ ) y en el de la vasija de alta presión son las propiedades del acero inoxidable y se consideraron constantes con la  $p$  y la  $T$ . Fueron tomadas de Lide (2008-09) y se muestran también en la Tabla 3.20.

$\Omega_C \ \Omega_V$	$\rho = 7900 \text{ kg/m}^3$ $c_p = 465 \text{ J/kgK}$ $k = 15 \text{ W/mK}$
-----------------------	--

**Tabla 3. 20 Propiedades termodinámicas implicadas en la simulación del procesado a alta presión en los dominios del contenedor de muestra y de la vasija de alta presión ( $\Omega_C$  y  $\Omega_V$ ).**

En los modelos realizados, se definió la presión en función del tiempo de acuerdo a las etapas características del proceso: compresión, periodo bajo presión y expansión. Así, en el instante  $i$ ,  $p_i = p_{i-1} + \Delta p \cdot \Delta t$ , quedando los  $\Delta p$  definidos en la Tabla 3.21.

$\Delta p$	$\forall t \in (0,144] \rightarrow (2.34)$ $\forall t \in [996,1038) \rightarrow (-7.03)$ $\forall t \in (144,996) \rightarrow 0$ donde $t$ es el tiempo
------------	---

**Tabla 3. 21 Incrementos de la presión con el tiempo en la compresión y en la expansión durante el procesado del concentrado de tomate a alta presión.**

En la Figura 3.43 se representa la distribución de la temperatura para el dominio de estudio completo y el campo de velocidades en el fluido presurizador calculados de acuerdo al Modelo Experimental para  $t = 144$  s (final de la compresión),  $t = 600$  s (mitad de la etapa de presión constante) y  $t = 900$  s (final de la etapa de presión constante).

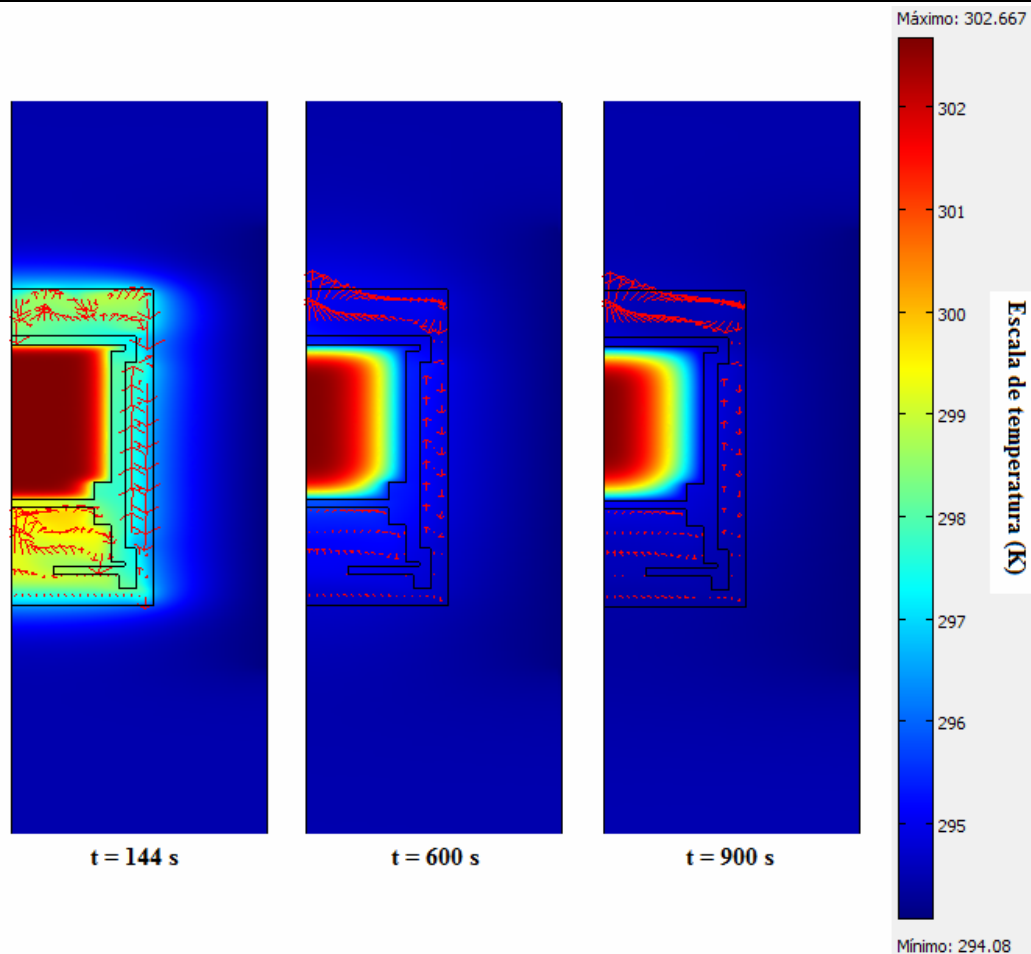


Figura 3. 43 Temperatura y campo de velocidad en el interior de la vasija de alta presión para  $t = 144$  s,  $t = 600$  s y  $t = 900$  s.

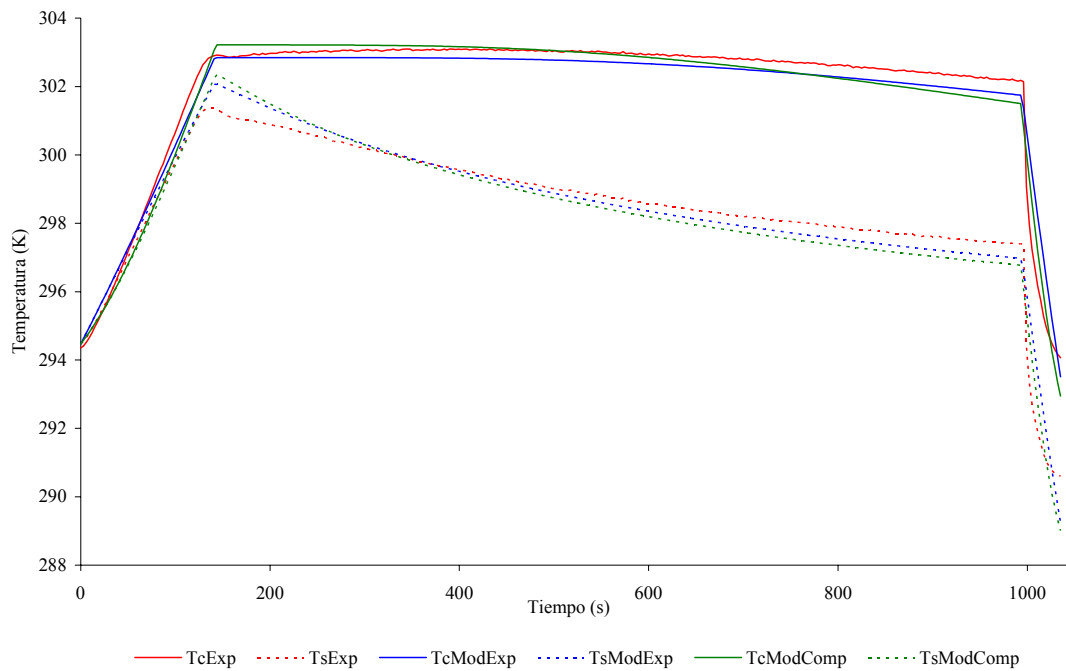
En la Figura 3.43 se observa cómo, a lo largo del tratamiento a alta presión no hay una distribución uniforme de temperatura en el dominio estudiado. Tras la compresión se produce un gradiente de temperatura entre la muestra y las paredes refrigeradas de la vasija de alta presión. Estas diferencias de evolución  $T-t$  pueden producir no uniformidades en la inactivación microbiana y/o enzimática del producto tratado y variaciones en la calidad nutricional o sensorial del mismo (Denys y col., 2000a).

En la Figura 3.43 se muestra que en el instante  $t = 144$  s la diferencia de temperatura entre el centro y la superficie del sistema fue de 1.6 K. Esta diferencia aumentó en el tiempo y así, tras 600 s fue de 4.35 K y, tras 900 s, fue de 4.79 K. Dado que la superficie de la muestra está en contacto con la masa de acero y ésta con el fluido refrigerado a 293.16 K, el intercambio de calor es aquí más rápido y, por ello, la temperatura disminuye más rápidamente en la superficie que en el centro de la muestra.

En la Figura 3.43, se muestra también la velocidad del fluido de presurización (flechas rojas). En relación al tamaño de la vasija, el fluido de presurización se encuentra en una baja proporción. El fluido de presurización ocupa poco en la dirección radial, por lo que las corrientes de convección aquí son pequeñas, especialmente en la etapa de presión constante ( $t = 600$  s). En la parte superior de la vasija el fluido presurizador se encuentra en mayor cantidad, por lo que las corrientes de convección son aquí más importantes. También se ve cómo el fluido, enfriado por las paredes de la vasija, va hacia abajo, y al aumentar su temperatura por contacto con las paredes del cilindro que contiene la muestra, se mueve hacia arriba. En el instante inicial, cuando las diferencias de temperatura entre el fluido presurizador y las paredes de acero refrigeradas de la vasija son más grandes, las velocidades de subida y bajada fueron mayores. A medida que pasó el tiempo, y se redujeron las diferencias de temperatura, las velocidades fueron más pequeñas.

En la Figura 3.44 se representa la evolución de la temperatura registrada por sendos termopares durante el tratamiento a alta presión junto con los dos resultados numéricos del modelo (Modelo Experimental y Modelo Composición). Se demuestra que el modelo predice satisfactoriamente la evolución de la temperatura en la muestra (centro y superficie) durante su procesado a alta presión.





**Figura 3. 44** Evolución temporal de la temperatura en el centro y en la superficie de la muestra durante el tratamiento a 300 MPa. Comparación de los datos experimentales y las dos soluciones predichas (Modelo Experimental y Modelo Composición) por el modelo matemático.

Así, ambas soluciones del modelo fueron capaces de predecir satisfactoriamente los cambios de temperatura causados por la subida de presión o la expansión tanto en la superficie como en el centro de la muestra. El incremento de temperatura en el centro está muy cerca de un comportamiento adiabático mientras que en la superficie el incremento de temperatura es mucho más bajo, debido al calor intercambiado a través de la vasija de alta presión.

En la Tabla 3.22 se muestran la diferencia entre la temperatura registrada experimentalmente y la temperatura predicha tanto por el Modelo Experimental (ME) como por el Modelo Composición (MC) para los instantes  $t = 144, 600$  y  $900$  s.

$t$ (s)	$T_c\text{Exp}-T_c\text{ME(K)}$	$T_s\text{Exp}-T_s\text{ME(K)}$	$T_c\text{Exp}-T_c\text{MC(K)}$	$T_s\text{Exp}-T_s\text{MC(K)}$
144	0.07	0.74	0.3	1.03
600	0.29	0.23	0.1	0.39
900	0.37	0.37	0.52	0.57

**Tabla 3. 22** Diferencia de temperatura entre los las dos soluciones predichas por el modelo y los valores experimentales.

En la Tabla 3.22 se comprueba que el Modelo Experimental, que emplea las propiedades termodinámicas y acústicas del concentrado de tomate determinadas en las células de medida construidas en esta Tesis, permite predecir la evolución de la temperatura del concentrado de tomate durante su procesado a alta presión con mayor exactitud. El Modelo Experimental da así mejores resultados en el incremento de temperatura tras la compresión ( $t = 144$  s). El incremento de temperatura debido a un cambio de presión (Ec.3.34) depende del coeficiente de expansión térmica, del calor específico a presión constante y de la densidad, tres de las propiedades determinadas experimentalmente. El error cometido por el Método Experimental es de 0.07 K, mientras que utilizando las propiedades obtenidas a partir de la composición del alimento se comete un error de 0.3 K.

Los resultados obtenidos en el Modelo Composición muestran que, para la modelización matemática del procesado a alta presión, pueden emplearse con confianza los modelos desarrollados por Otero y col. (2009) para estimar las propiedades termodinámicas de alimentos con alto contenido en agua a alta presión. Estos modelos únicamente consideran la influencia de la presión en la fracción másica de agua y asumen propiedades termodinámicas constantes para la fracción seca. Por lo tanto, en alimentos con bajo contenido en agua o en salsas con base en aceite, por ejemplo, estos modelos no son de utilidad y la determinación de propiedades termodinámicas a alta presión queda limitada a las técnicas experimentales descritas en este trabajo de Tesis.

## **Bibliografía**

**Adams, L. H. (1931).** Equilibrium in binary systems under high pressure. I. An experimental and thermodynamic investigation of the system, NaCl-H<sub>2</sub>O at 25 °. Journal of the American Chemical Society. Vol. 53, pp. 3769-3813.

**Aguilar Peris, J. (1989).** Curso de Termodinámica. Alambra Longman, S. A.

**Aparicio, C., Guignon, B., Rodríguez-Antón, L.M., and Sanz, P. D. (2007).** Determination of rapeseed methyl ester oil volumetric properties in high pressure (0.1 to 350 MPa). Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 89 1, 13-19.

**Asada S., Sotani T., Arabas J., Kubota H., Matsuo S. and Tanaka Y. (2002).** Density of water at subzero temperature under high pressure: measurements and correlation. Journal of Physics: Condensed Matter. Vol 14 pp. 11447-11452.

**Brigdman, P. W. (1911).** Water in the liquid and five solid forms, under pressure. Proc. Amer. Acad. Arts Sci. Vol. 47 pp. 441-558.

**Brigdman, P. W. (1935).** The Pressure-Volume-Temperature Relations of the Liquid, and the Phase Diagram of Heavy Water. The Journal of Chemical Physics. Vol. 3, pp. 597-605.

**Cawley, M.F., McGlynn, D. and Mooney, P. A. (2006).** Measurement of the temperature of density maximum of water solutions using a convective flow technique. International journal of heat and mass transfer. Vol. 49, pp. 1763-1772.

**Chaplin, M. (2008).** Water structure and science, <http://www.lsbu.ac.uk/water/>.

**Darros-Barbosa, R. (2003).** High pressure and temperature dependence of thermodynamic properties of models food solutions obtained from in situ ultrasonic measurements. Thesis. University of Florida

**Davis, L. A. and Gordon, R. B. (1967).** Compression of mercury at high pressure. The Journal of Chemical Physics. Vol. 46 (7), pp. 2650-2880.

**Del Grosso V. A. and Mader C. W. (1972).** Speed of sound in Pure Water. The Journal of the Acoustical Society of America. Vol. 52 No. 5, pp. 1442-1446.

**Denys, S., Van Loey A. M. and Hendrichx M. E. (2000a).** A modeling approach for evaluating process uniformity during batch high hydrostatic pressure processing:

combination of a numerical heat transfer model and enzyme inactivation kinetics. *Innovative food Science & Emerging Technologies*. Vol. 1, pp. 5-19.

**Denys, S. (2000b)**. Process calculations for design of batch high hydrostatic pressure processes without and with phase transitions. Thesis. K.U. Leuven.

**Gomez de Azevedo, R., Esperança, J. M. S. S., Szydłowski, J., Visak, Z. P., Pires, P. F., Guedes, H. J. R. and Rebelo, L. P. N. (2005)**. Thermophysical and thermodynamics properties of ionic liquids over an extended pressure range: [bmim][NTf<sub>2</sub>]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Vol. 37, pp. 888-889.

**Hayward, A. T. J. (1971)**. How to measure the isothermal compressibility of liquids accurately. *Journal of Physics D: Applied Physics*. Vol. 4, pp. 938-950.

**Kell, G. S. and Whalley, E (1965)**. The PVT properties of water. *Mathematical and Physical Sciences*. Vol. 258 No. 1094, pp.565-614.

**Lide, D. R. 89<sup>th</sup> Edition 2008-2009**. Handbook of Chemistry and Physics.

**National Institute of Standards and Technologies (NIST)**, <http://webbook.nist.gov>. 2008 USA.

**Otero L., Molina-García A.D., and Sanz P.D. (2002)**. Some Interrelated Thermophysical Properties of Liquid Water and Ice. I. A User-Friendly Modeling Review for Food high-Pressure Processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. Vol. 42 (4), pp. 339-352.

**Otero, L., Guignon, B., Aparicio, C. and Sanz, P.D. (2009)**. Modeling thermophysical properties of food under high pressure. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. (En imprenta).

**Petit J. P., Tufeu R. and Le Neindre B. (1983)**. Determination of the Thermodynamic Properties of Water from measurements of the speed of sound in the temperature range 251.15-293.15 K and pressure range 0.1-350 MPa. *International Journal of Thermophysics*. Vol. 4, pp. 35-50.

**Sankarappa, T., Prashant Kumari, M. and Ahmad, A. (2005)**. Ultrasound velocity and density studies in some refined and unrefined edible oils. *Physics and Chemistry of Liquids*. Vol.43, pp. 507-514.

**Tardajos, G., Diaz Peña, M. and Aicart, E. (1986)**. Speed of sound in pure liquids by a pulse-echo-overlap-method. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Vol. 18, pp 683-689.

**Tekác, V., Cibulka I. and Holub R. (1985).** PVT Properties of liquids and liquid mixtures: A review of the experimental methods and the literature data. Fluid Phase Equilibria Vol. 19 pp. 33-149.

**Ter Minassian, L. and Pruzan, P. (1981).** Thermodynamic properties of water under pressure up to 5 kbar and between 28 and 120°C. Estimations in the supercooled region down to -40°C. Journal of Chemical Physics. Vol. 75, pp. 3064-3072.

**The Engineering ToolBox 2005,** <http://www.engineeringtoolbox.com/>

**Urdiqui, J., Cho, C.H., Singh, S. and Robinson, G. W. (1999).** Temperature and pressure effects on the structure of liquid water. Journal of Molecular structure. Vol. 485-486, pp. 363-371.

**Vedam R and Holton G. (1968).** Specific volumes of water at high pressures, obtained from ultrasonic-propagation measurements. The Journal of the Acoustical Society of America. Vol 43, pp 108-116.

**Wilson W. D. (1959).** Speed of sound in distilled water as a function of temperature and pressure. The Journal of the Acoustical Society of America. Vol. 31, pp. 1067-107

---

## **Capítulo 4**

### **Conclusiones**

---

Las conclusiones de este trabajo de Tesis se exponen conforme a los sub-objetivos de la misma.

**Sub-objetivo 1.**

**Desarrollar y poner a punto dispositivos y técnicas para la medida de las propiedades termofísicas de alimentos líquidos a alta presión.**

- I. La célula de medida de propiedades volumétricas, construida en este trabajo de Tesis, es un prototipo capaz de determinar el volumen específico en líquidos desde 0.1 MPa hasta 350 MPa en un intervalo de temperatura desde 273.16 K hasta 323.16 K. Su mayor ventaja reside en que permite llevar a cabo medidas directas con una exactitud de 0.095%. Además, proporciona una importante información acerca de otras propiedades termodinámicas, difíciles de medir utilizando otras técnicas, como el coeficiente de compresibilidad isotérmica.
  
- II. La célula de medida de propiedades ultrasónicas, construida en este trabajo de Tesis, es capaz de medir la velocidad del sonido en líquidos hasta 350 MPa en un intervalo de temperatura desde 273.16 K hasta 323.16 K. Su principal ventaja es que permite llevar a cabo medidas directas, no destructivas ni invasivas, con una exactitud de 0.1%. Proporciona, también, una importante información acerca de otras propiedades termodinámicas, difíciles de medir utilizando otras técnicas, como el calor específico a presión constante, el coeficiente de expansión térmica y el coeficiente de compresibilidad isoentrópica.
  
- III. La sonda de hilo caliente, construida en este trabajo de Tesis, es de diseño muy simple y permite hacer medidas de conductividad térmica a alta presión en alimentos en los que se considere despreciable la convección.

**Sub-objetivo 2.**

**Determinar propiedades termodinámicas a alta presión**

- IV. Las medidas del volumen específico del concentrado de tomate, realizadas en la célula de propiedades volumétricas, permiten obtener su ecuación de estado. Ésta es válida para cualquier valor de presión y temperatura desde 0.1 MPa hasta 350 MPa y desde 273.16 K hasta 323.16 K respectivamente.
- V. El método de obtención de la ecuación de estado del concentrado de tomate es extrapolable para cualquier alimento líquido en alta presión cuando éste pueda ser considerado como una solución acuosa.
- VI. La ecuación de estado obtenida permite determinar el coeficiente de compresibilidad isotérmica del concentrado de tomate.
- VII. Las medidas de la velocidad del sonido en el concentrado de tomate, llevadas a cabo en la célula de propiedades acústicas, permiten obtener la ecuación de la velocidad del sonido en ese medio. Esta ecuación es válida para cualquier valor de presión y temperatura desde 0.1 MPa hasta 350 MPa y desde 273.16 K hasta 323.16 K respectivamente.
- VIII. El Método de Davis-Gordon es apropiado para determinar el calor específico a presión constante y el coeficiente de expansión térmica en el concentrado de tomate, desde 0.1 MPa hasta 350 MPa y desde 273.16 K hasta 323.16 K.
- IX. Los valores de la velocidad del sonido y la densidad en el concentrado de tomate permiten determinar, mediante la Ecuación de Newton-Laplace, el coeficiente de compresibilidad isoentrópica a alta presión. Se ha comprobado que, en este medio, la compresibilidad isoentrópica es menor que la compresibilidad isotérmica.



**Sub-objetivo 3.**

**Simular un tratamiento del concentrado de tomate alta presión.**

- VIII. Cuando la determinación experimental de las propiedades termodinámicas de un alimento de alto contenido en agua a alta presión no es posible, la estimación de estas propiedades, a partir de su composición, es una buena aproximación para la realización de cálculos en Ingeniería de Alimentos.
- IX. La modelización matemática, mediante el método de los elementos finitos, de los fenómenos de transferencia de energía, masa y momento que tienen lugar durante el procesado de alimentos a alta presión permite predecir con exactitud la evolución de la temperatura en todo el volumen del producto a lo largo del proceso.
- X. Las propiedades termodinámicas y acústicas determinadas experimentalmente en concentrado de tomate permiten predecir, utilizando el modelo de elementos finitos desarrollado, la evolución de la temperatura durante su procesado a alta presión. Además, proporcionan una mayor precisión que las propiedades estimadas a partir de la composición del producto. Esto es especialmente cierto en la etapa de compresión.

## *Apéndice A*

### **Ecuación de Newton-Laplace**

La ecuación de ondas que describe la propagación del sonido en un líquido puro, se deduce de la combinación de: la ecuación de continuidad (Ec.A.1), la ecuación de estado isoentrópica (Ec.A.6) y la ecuación de Euler (Ec.A.10).

La ecuación de continuidad establece la conservación de la masa:

$$\frac{d(\delta m)}{dt} = 0 \quad \text{Ec. A. 1}$$

donde  $\delta m$  es un elemento fluido de masa. Desarrollando esta expresión, se obtiene que la rapidez neta con la que la masa fluye a través de una superficie es igual a la rapidez con que aumenta la masa dentro del volumen:

$$\frac{d\rho}{dt} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}_f) = 0 \quad \text{Ec. A. 2}$$

donde  $\rho$  es la densidad instantánea,  $\nabla = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$  es el operador divergencia y  $\mathbf{u}_f$  es el vector velocidad de la partícula.

Por otro lado, la ecuación de estado, tomando la entropía,  $S$ , y la densidad,  $\rho$ , como variables termodinámicas independientes y la presión acústica,  $p$ , como la variable dependiente, será de la forma:

$$p = p(\rho, S) \quad \text{Ec. A. 3}$$

Desarrollando esta expresión en derivadas parciales:

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right) d\rho + \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right) dS \quad \text{Ec. A. 4}$$

$$\frac{dp}{dt} = \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s \frac{d\rho}{dt} + \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_\rho \frac{dS}{dt} \quad \text{Ec. A. 5}$$

Considerando que la propagación de las ondas mecánicas, cuando no se tienen en cuenta la atenuación, es un proceso adiabático reversible y, por consiguiente, isoentrópico,  $\frac{dS}{dt} = 0$ , se obtiene:

$$\frac{dp}{dt} = \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s \frac{d\rho}{dt} \quad \text{Ec. A. 6}$$

Introduciendo ahora la compresibilidad,  $k_s$ , que se define como:

$$k_s = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_s \quad \text{Ec. A. 7}$$

$$k_s = -\frac{\rho}{m} \left( \frac{\partial \left( \frac{m}{\rho} \right)}{\partial p} \right) = -\rho \left( -\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_s = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_s \quad \text{Ec. A. 8}$$

se llega a la expresión:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{\rho k_s} \frac{d\rho}{dt} \quad \text{Ec. A. 9}$$

Por último, la ecuación de Euler, equivalente a la segunda Ley de Newton ( $adm = \sum_i d\mathbf{F}_i$ ) se puede enunciar como:

$$\rho \mathbf{a} = -\nabla P \quad \text{Ec. A. 10}$$

Se demuestra que desarrollando la velocidad,  $\mathbf{u}_f$ , en los primeros términos de su expansión de Taylor, la aceleración de la partícula,  $\mathbf{a}$ , es:

$$\mathbf{a} = \frac{d\mathbf{u}_f}{dt} = \frac{\partial\mathbf{u}_f}{\partial t} + (\mathbf{u}_f \cdot \nabla)\mathbf{u}_f \quad \text{Ec. A. 11}$$

La Ec.A.10 queda:

$$\rho \left( \frac{\partial\mathbf{u}_f}{\partial t} + (\mathbf{u}_f \cdot \nabla)\mathbf{u}_f \right) = -\nabla P \quad \text{Ec. A. 12}$$

siendo  $p = P - P_0$ ,  $P$  representa la presión instantánea en cualquier punto y  $P_0$  la presión de equilibrio constante en el fluido. En el caso de fluidos viscosos, en vez de la Ecuación de Euler se utiliza la Ecuación de Navier-Stokes.

Combinando las ecuaciones Ec. A. 2 y Ec. A. 9 y teniendo en cuenta que

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\partial p}{\partial t} + (\mathbf{u}_f \cdot \nabla)p, \text{ se obtiene:}$$

$$k_s \frac{\partial p}{\partial t} + k_s \mathbf{u}_f \cdot \nabla p + \nabla \cdot \mathbf{u}_f = 0 \quad \text{Ec. A. 13}$$

Quedándonos con los términos de primer orden de las Ecuaciones A.12 y A.13, y simplificando:

$$\begin{cases} k_s \frac{\partial p}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{u}_f \\ \rho_0 \frac{\partial \mathbf{u}_f}{\partial t} = -\nabla p \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} k_s \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\nabla \cdot \left( \frac{\partial \mathbf{u}_f}{\partial t} \right) \\ \nabla \cdot \left( \frac{\partial \mathbf{u}_f}{\partial t} \right) = -\frac{1}{\rho_0} \nabla^2 p \end{cases} \quad \text{Ec. 1}$$

se llega a la ecuación de ondas sin pérdidas linealizada para la propagación del sonido en líquidos puros:

$$\nabla^2 p = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2}$$

Ec. A. 14

donde  $u$  es la velocidad de fase para ondas acústicas en fluidos, definida por:

$$u^2 = \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s = \frac{1}{k_s \rho_0}$$

Ec. A. 15

La Ec. A.15 relaciona la velocidad del sonido con otras cantidades termodinámicas y se conoce como la ecuación de Newton-Laplace.

## Apéndice B

**Programa en Matlab para la obtención del calor específico y el coeficiente de expansión térmica en función de la presión y de la temperatura.**

1. Se definió en primer lugar la función para calcular la velocidad del sonido:

```
function uf=ultrastomate(u)
load cris
% coeficientes para el tomate

a10=23.307233;
a11=-0.15203698;
a12=0.00025617715;
a20=-0.10328183;
a21=0.00069282403;
a22=-1.1620816e-6;
a30=0.00012450437;
a31=-8.3803205e-7;
a32=1.4153377e-9;

uf=p-patm-a10.*(u-u0)-a11.*(u-u0).*Te-a12.*(u-u0).*Te.^2-a20.*(u-
u0).^2-a21.*(u-u0).^2.*Te-a22.*(u-u0).^2.*Te.^2-a30.*(u-u0).^3-
a31.*(u-u0).^3.*Te-a32.*(u-u0).^3.*Te.^2;
```

2. Se calculó  $c_p(p, T)$  y  $\alpha(p, T)$ :

```
clear
warning off
format long e

% Cálculo la densidad a presión
patm=0.1;

p=0;
```

```
% Se realizan los cálculos a 2 MPa y distintas temperaturas

T=273.15:10:333.15;

% A presión atmosférica
i=1;

%DENSIDAD
% Polinomio de densidad a partir Densímetro
polrhoatm=[5.7775e-6 -7.9543e-3 2.7695 8.6049e2];
% A partir de la densidad de los programas de Laura
%polrhoatm=[2.922e-5 -3.0708e-2 10.232 19.578];

% Se calcula valor numerico de densidad a presión atmosférica
rho(i,:)=polyval(polrhoatm,T);

% COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA
% se calcula la derivada del polinomio
derrhoat=polyder(polrhoatm);
alfa(i,:)=-polyval(derrhoat,T).*1./rho;

%CALOR ESPECÍFICO
%se utiliza la expresión de cp a p.atm obtenida por el DSC
cp(i,:)=-2.9433e4+2.9211e2.*T-8.5818e-1.*T.^2+8.4756e-4.*T.^3;

% VELOCIDAD DEL SONIDO
for i=1:1:175
    p0=p;
    p=p+2;

    for j=1:1:7

u(1,j)=-3.9679e3+54.79*T(j)-1.8188e-1*T(j)^2+2.0629e-4*T(j)^3;
u0=u(1,j);
Te=T(j);

save cris Te p patm u0
u(i+1,j)=fzero('ultrastomate', 1500);
end
```

---

```
% SE CALCULA LA VARIACIÓN DE LA DENSIDAD CON LA PRESIÓN PARA  
TEMPERATURA CONSTANTE
```

```
incrhoincp(i,:)=(1./u(i+1,:).^2)+(alfa(i,:).^2.*T./cp(i,:));
```

```
rhop(i,:)=rho(i,:)+incrhoincp(i,)*(p-p0)*1e6;
```

```
%Se obtienen coeficientes de polinomio de grado 3 de rho en función de  
T para
```

```
%una presión
```

```
polrhop=polyfit(T,rhop(i,:),3);
```

```
% Se calcula el coeficiente de expansión térmica a presión
```

```
derrhop=polyder(polrhop);
```

```
alfap(i,:)=-polyval(derrhop,T).*1./rhop(i,:);
```

```
%Derivada de alpha:
```

```
%Se obtiene un polinomio por ajuste de alpha en función de T
```

```
polalfap=polyfit(T,alfap(i,:),3);
```

```
polderalfap=polyder(polalfap);
```

```
deralfap(i,:)=polyval(polderalfap,T);
```

```
inccpincp(i,:)=- (T./rhop(i,:)).*(alfap(i,:).^2+deralfap(i,:));
```

```
%Calculo ahora el cp
```

```
cpp(i,:)=cp(i,:)+inccpincp(i,)*(p-p0)*1e6;
```

```
% Se calcula la rho corregida con los nuevos valores de alpha y cp
```

```
incrhoincpcorreg(i,:)=1./u(i+1,:).^2+alfap(i,:).^2.*T./cpp(i,:);
```

```
rho(i+1,:)=rho(i,:)+incrhoincpcorreg(i,)*(p-p0)*1e6;
```

```
% Se obtienen coeficientes de polinomio de grado 3 de rho en función  
de T para
```

```
% una presión p=20:
```

```
polrhpcorreg=polyfit(T, rho(i+1,:),3);
```

```
%Se calcula el coeficiente de expansión térmica a presión corregido
```

```
derrhpcorreg=polyder(polrhpcorreg);
```

```
alfa(i+1,:)=-polyval(derrhpcorreg,T).*1./rho(i+1,:);
```

```
%Se obtiene un polinomio por ajuste de alpha en función de T
```

---



```
polalfapcorreg=polyfit(T, alfa(i+1,:),3);
polderalfapcorreg=polyder(polalfapcorreg);
deralfapcorreg(i,:)=polyval(polderalfapcorreg,T);

%Se calcula el incremeto de cp con la presión corregido
inccpincpcorreg(i,:)=-(T./rho(i+1,:)).*(alfa(i+1,:).^2+deralfapcorreg(i,:));
cp(i+1,:)=cp(i,:)+inccpincpcorreg(i,:)*(p-p0)*1e6;

end
```

Apéndice C

**Tabla C. 1** Valores experimentales y teóricos (Otero y col. 2002) del agua destilada y desgasificada.

$T$ (K)	$p$ (MPa)	$v_{experimental}$ (m <sup>3</sup> /kg) $\pm$ DesvStd.	$v_{teórico}$ (m <sup>3</sup> /kg)	Error $v$ $v_{teórico}-v_{experimental}$
273.11	0.10	1.0000E-03 $\pm$ 2.60E-09	9.9988E-04	-1.4504E-07
272.92	49.05	9.7686E-04 $\pm$ 1.53E-07	9.7688E-04	+2.0586E-08
273.03	69.25	9.6809E-04 $\pm$ 2.31E-07	9.6837E-04	+2.7929E-07
273.07	99.11	9.5614E-04 $\pm$ 2.56E-07	9.5671E-04	+5.6731E-07
273.08	148.97	9.3846E-04 $\pm$ 3.32E-07	9.3930E-04	+8.4263E-07
273.15	199.02	9.2299E-04 $\pm$ 3.93E-07	9.2400E-04	+1.0136E-06
273.15	249.06	9.0929E-04 $\pm$ 4.13E-07	9.1050E-04	+1.2126E-06
273.15	298.86	8.9711E-04 $\pm$ 5.08E-07	8.9840E-04	+1.2889E-06
273.19	349.55	8.8541E-04 $\pm$ 4.68E-07	8.8720E-04	+1.7946E-06
283.06	0.10	1.0002E-03 $\pm$ 7.61E-09	9.9999E-04	-2.1748E-07
283.08	49.16	9.7807E-04 $\pm$ 9.68E-08	9.7820E-04	+1.3002E-07
283.06	69.08	9.6982E-04 $\pm$ 4.65E-08	9.7020E-04	+3.7526E-07
283.18	99.09	9.5832E-04 $\pm$ 9.40E-08	9.5900E-04	+6.7986E-07
283.12	149.09	9.4120E-04 $\pm$ 8.37E-08	9.4220E-04	+9.9767E-07
283.04	198.87	9.2624E-04 $\pm$ 7.27E-08	9.2740E-04	+1.1584E-06
283.07	249.07	9.1268E-04 $\pm$ 2.33E-07	9.1410E-04	+1.4163E-06
283.14	298.99	9.0065E-04 $\pm$ 2.98E-07	9.0210E-04	+1.4497E-06
283.24	348.68	8.8989E-04 $\pm$ 8.83E-07	8.9136E-04	+1.4723E-06
293.16	0.10	1.0018E-03 $\pm$ 5.39E-09	1.0012E-03	-5.7814E-07
293.04	49.12	9.8016E-04 $\pm$ 2.75E-07	9.8051E-04	+3.4255E-07
293.08	69.11	9.7218E-04 $\pm$ 1.61E-07	9.7270E-04	+5.1854E-07
293.01	99.11	9.6106E-04 $\pm$ 1.11E-07	9.6180E-04	+7.4053E-07
293.00	149.12	9.4439E-04 $\pm$ 7.17E-08	9.4540E-04	+1.0114E-06
293.00	199.11	9.2962E-04 $\pm$ 1.13E-07	9.3086E-04	+1.2390E-06
293.00	249.01	9.1639E-04 $\pm$ 1.06E-07	9.1780E-04	+1.4142E-06
293.02	299.06	9.0435E-04 $\pm$ 1.11E-07	9.0598E-04	+1.6320E-06
293.02	348.98	8.9336E-04 $\pm$ 1.40E-07	8.9517E-04	+1.8088E-06

*Apéndice C*

---

303.12	0.10	1.0044E-03	±	1.80E-08	1.0040E-03	-3.8223E-07
303.12	49.47	9.8316E-04	±	4.02E-07	9.8340E-04	+2.4062E-07
303.09	69.73	9.7524E-04	±	7.56E-08	9.7569E-04	+4.5087E-07
303.08	99.64	9.6437E-04	±	4.79E-07	9.6500E-04	+6.3335E-07
303.13	148.99	9.4819E-04	±	4.80E-07	9.4910E-04	+9.0927E-07
303.18	199.00	9.3358E-04	±	4.91E-07	9.3470E-04	+1.1163E-06
303.20	249.04	9.2045E-04	±	2.99E-07	9.2170E-04	+1.2455E-06
303.22	299.43	9.0847E-04	±	3.47E-07	9.0990E-04	+1.4341E-06
303.30	349.61	8.9752E-04	±	3.02E-07	8.9916E-04	+1.6423E-06
313.00	0.10	1.0078E-03	±	3.68E-08	1.0076E-03	-1.9898E-07
313.08	49.14	9.8683E-04	±	1.40E-07	9.8720E-04	+3.6542E-07
313.11	69.14	9.7910E-04	±	3.36E-07	9.7970E-04	+5.9616E-07
313.11	99.11	9.6831E-04	±	2.70E-07	9.6908E-04	+7.6607E-07
313.10	149.08	9.5206E-04	±	3.70E-07	9.5302E-04	+9.6070E-07
313.13	199.25	9.3750E-04	±	3.39E-07	9.3860E-04	+1.1036E-06
313.15	248.96	9.2455E-04	±	3.27E-07	9.2583E-04	+1.2759E-06
313.16	299.44	9.1257E-04	±	5.72E-07	9.1398E-04	+1.4072E-06
313.13	349.22	9.0174E-04	±	3.28E-07	9.0320E-04	+1.4644E-06
323.08	0.10	1.0121E-03	±	2.45E-08	1.0121E-03	+1.1775E-08
323.13	49.10	9.9120E-04	±	2.88E-07	9.9165E-04	+4.5173E-07
323.13	68.69	9.8365E-04	±	4.31E-07	9.8420E-04	+5.4802E-07
323.11	99.32	9.7266E-04	±	3.57E-07	9.7332E-04	+6.5527E-07
323.09	149.12	9.5653E-04	±	3.73E-07	9.5729E-04	+7.5974E-07
322.98	198.64	9.4213E-04	±	4.67E-07	9.4301E-04	+8.8078E-07
322.89	248.97	9.2893E-04	±	3.88E-07	9.2994E-04	+1.0129E-06
322.93	298.66	9.1703E-04	±	3.95E-07	9.1825E-04	+1.2209E-06
322.98	349.15	9.0594E-04	±	3.44E-07	9.0736E-04	+1.4202E-06

---

**Tabla C. 2** Valores de la temperatura (K), presión (MPa), tiempo de vuelo experimental (s), velocidad del sonido teórica (m/s) en el agua (NIST) y distancia calibrada (m).

$T$ (K)	$p$ (MPa)	$\Delta t \pm \text{DesvStd.}$ ( $\cdot 10^{-6}$ s)	$u_{\text{teórica}}$ (m/s)	$d_{\text{calibrada}}$ (m)
273.31	0.10	10.68 ± 0.00	1405.956	0.01502
273.36	49.87	10.08 ± 0.00	1481.685	0.01494
273.32	99.37	9.48 ± 0.00	1565.047	0.01484
273.31	149.37	8.96 ± 0.00	1647.337	0.01476
273.29	199.17	8.48 ± 0.00	1725.966	0.01464
273.31	249.67	8.09 ± 0.02	1799.321	0.01456
273.28	299.63	7.76 ± 0.00	1866.857	0.01449
273.29	349.90	7.48 ± 0.00	1930.446	0.01444
283.19	0.10	10.35 ± 0.02	1449.173	0.01499
283.12	50.00	9.76 ± 0.00	1522.525	0.01486
283.15	100.00	9.24 ± 0.00	1601.029	0.01479
283.14	150.00	8.76 ± 0.00	1678.906	0.01471
283.19	200.00	8.36 ± 0.00	1753.121	0.01466
283.17	250.00	8.00 ± 0.00	1823.363	0.01459
283.15	300.00	7.68 ± 0.00	1888.357	0.01450
283.16	350.00	7.40 ± 0.00	1948.523	0.01442
292.95	0.10	10.12 ± 0.00	1478.147	0.01496
292.92	50.43	9.56 ± 0.04	1551.442	0.01483
292.83	102.37	9.05 ± 0.05	1627.724	0.01474
293.10	149.10	8.62 ± 0.15	1703.096	0.01468
292.98	198.93	8.24 ± 0.00	1775.113	0.01463
293.03	248.90	7.92 ± 0.00	1842.786	0.01459
292.98	299.27	7.61 ± 0.02	1905.943	0.01451
292.87	349.40	7.35 ± 0.02	1964.611	0.01443
303.16	0.10	9.92 ± 0.00	1496.971	0.01485
303.22	49.97	9.36 ± 0.00	1571.563	0.01471
303.15	99.13	8.89 ± 0.02	1647.501	0.01465
303.18	148.70	8.49 ± 0.02	1720.345	0.01461

*Apéndice C*

---

303.18	199.50	8.13	±	0.02	1790.874	0.01457
303.07	249.50	7.83	±	0.02	1857.290	0.01454
303.20	299.33	7.52	±	0.00	1919.762	0.01444
303.24	349.20	7.28	±	0.00	1977.849	0.01440
313.72	0.10	9.80	±	0.00	1508.222	0.01478
313.52	49.77	9.24	±	0.00	1583.165	0.01463
313.44	98.37	8.80	±	0.00	1658.713	0.01460
313.40	148.40	8.40	±	0.00	1731.958	0.01455
313.46	198.37	8.08	±	0.00	1802.063	0.01456
313.46	249.03	7.76	±	0.00	1867.397	0.01449
313.44	299.23	7.48	±	0.00	1929.408	0.01443
313.34	349.33	7.24	±	0.00	1986.546	0.01438
323.22	0.10	9.72	±	0.00	1513.825	0.01471
323.20	49.91	9.16	±	0.00	1589.084	0.01456
323.22	98.60	8.72	±	0.00	1665.143	0.01452
323.22	148.63	8.36	±	0.00	1738.148	0.01453
323.20	198.90	8.00	±	0.00	1807.317	0.01446
323.15	249.13	7.72	±	0.00	1873.451	0.01446
323.21	298.67	7.44	±	0.00	1934.448	0.01439

---

**Tabla C. 3** Volumen específico experimental del concentrado de para cada valor de presión y de temperatura.

$T$ (K)	$p$ (MPa)	$v_{experimental} \pm \text{DesvStd. (m}^3/\text{kg)}$		
273.03	0.10	8.7600E-04	±	3.56E-08
272.79	49.04	8.6142E-04	±	1.25E-07
272.89	99.74	8.4831E-04	±	1.90E-07
272.83	149.00	8.3693E-04	±	8.32E-08
272.86	198.62	8.2661E-04	±	2.90E-07
272.81	249.24	8.1702E-04	±	3.04E-07
272.74	299.26	8.0843E-04	±	4.34E-07
272.74	349.48	8.0044E-04	±	7.62E-07
283.14	0.10	8.7841E-04	±	2.82E-08
283.02	49.10	8.6410E-04	±	1.80E-07
283.06	99.36	8.5127E-04	±	5.66E-07
283.02	148.69	8.4000E-04	±	4.68E-07
282.92	198.57	8.2971E-04	±	5.22E-07
283.01	248.81	8.2027E-04	±	3.66E-07
283.16	298.92	8.1165E-04	±	6.35E-07
283.16	349.78	8.0373E-04	±	6.91E-07
293.04	0.10	8.8135E-04	±	2.96E-08
293.03	49.42	8.6716E-04	±	1.12E-07
293.01	98.76	8.5470E-04	±	4.70E-07
292.98	149.05	8.4327E-04	±	1.61E-07
292.98	198.91	8.3300E-04	±	3.69E-07
292.94	248.42	8.2365E-04	±	3.59E-07
292.93	299.71	8.1477E-04	±	4.98E-07
292.94	349.29	8.0686E-04	±	5.72E-07
303.16	0.10	0.00088484	±	2.56E-08
303.16	49.21	8.7083E-04	±	1.19E-07
303.21	100.06	8.5810E-04	±	1.44E-07
303.20	148.32	8.4725E-04	±	2.40E-07

*Apéndice C*

---

303.19	198.80	8.3691E-04	±	1.42E-07
303.21	248.39	8.2761E-04	±	2.28E-07
303.21	298.71	8.1892E-04	±	4.19E-07
303.24	348.86	8.1096E-04	±	1.85E-07
313.16	0.10	0.00088877	±	2.62E-08
313.23	49.25	8.7468E-04	±	1.20E-07
313.21	98.75	8.6214E-04	±	4.38E-07
313.21	149.40	8.5064E-04	±	2.12E-07
313.18	199.07	8.4031E-04	±	1.14E-07
313.19	248.55	8.3086E-04	±	1.14E-07
313.17	298.51	8.2208E-04	±	1.13E-07
313.23	349.12	8.1393E-04	±	2.51E-07
323.11	0.10	0.00089319	±	4.52E-08
323.18	49.26	8.7893E-04	±	8.79E-08
323.17	98.70	8.6628E-04	±	2.18E-07
323.14	148.83	8.5479E-04	±	3.59E-07
323.12	199.07	8.4427E-04	±	4.87E-08
323.19	249.26	8.3476E-04	±	1.79E-07
323.08	299.05	8.2587E-04	±	2.92E-07
323.10	348.88	8.1774E-04	±	3.30E-07

---

**Tabla C. 4** Coeficiente de compresibilidad isotérmico del concentrado de tomate para cada valor de presión y de temperatura.

$T$ (K)	$p$ (MPa)	$k_T$ (1/MPa) (Ec.2.20)
273.19	0.1	0.00035839
273.26	50	0.00032259
273.26	100	0.00029068
273.21	150	0.00026411
273.21	200	0.00024085
273.19	250	0.00022019
273.16	300	0.00020229
272.79	350	0.00018643
283.14	0.1	0.00035085
283.14	50	0.00031632
283.06	100	0.00028592
283.06	150	0.00026019
283.09	200	0.00023759
283.04	250	0.00021764
283.01	300	0.00020016
283.09	350	0.00018451
293.04	0.1	0.00034675
293.04	49.3	0.00031273
292.99	99.9	0.00028352
292.96	149.8	0.00025778
292.99	198.3	0.00023559
293.04	249.4	0.00021629
292.96	298.2	0.0001987
292.96	349.5	0.00018368
303.26	0.1	0.00034625
303.26	49.5	0.00031246
303.26	99.4	0.00028247
303.26	149.4	0.00025785



*Apéndice C*

---

303.26	199.1	0.00023541
303.26	248.7	0.00021611
303.26	299.4	0.00019887
303.26	349.5	0.00018367
313.44	0.1	0.00035009
313.14	49.3	0.00031559
313.16	100.1	0.00028574
313.21	149.6	0.00025941
313.21	199	0.00023699
313.21	248.7	0.00021744
313.21	298.4	0.00020007
313.21	349.7	0.00018453
323.24	0.1	0.00035944
323.24	49.7	0.00032317
323.19	100.1	0.00029193
323.19	148.7	0.00026467
323.31	198.3	0.00024103
323.26	250.6	0.00022051
323.24	299.2	0.00020257
323.24	350	0.00018678

---

**Tabla C. 5** Velocidad del sonido experimental en el concentrado de tomate para cada valor de presión y de temperatura.

$T$ (K)	$p$ (MPa)	$u \pm \text{DesvStd. (m/s) (Ec.2.7)}$	
273.19	0.1	1632.13	$\pm 0.000$
273.26	50	1681.91	$\pm 0.000$
273.26	100	1757.90	$\pm 0.000$
273.21	150	1826.75	$\pm 0.000$
273.21	200	1886.11	$\pm 0.000$
273.19	250	1957.33	$\pm 0.000$
273.16	300	2012.06	$\pm 0.000$
272.79	350	2074.67	$\pm 0.000$
283.14	0.1	1646.45	$\pm 0.000$
283.14	50	1704.95	$\pm 0.000$
283.06	100	1774.72	$\pm 0.000$
283.06	150	1845.02	$\pm 0.000$
283.09	200	1905.75	$\pm 0.000$
283.04	250	1967.91	$\pm 0.000$
283.01	300	2023.30	$\pm 0.000$
283.09	350	2086.67	$\pm 0.000$
293.04	0.1	1659.79	$\pm 5.578$
293.04	49.3	1720.67	$\pm 0.000$
292.99	99.9	1791.87	$\pm 0.000$
292.96	149.8	1863.65	$\pm 0.000$
292.99	198.3	1915.73	$\pm 0.000$
293.04	249.4	1978.60	$\pm 0.000$
292.96	298.2	2034.66	$\pm 0.000$
292.96	349.5	2088.68	$\pm 0.000$
303.26	0.1	1675.85	$\pm 0.000$
303.26	49.5	1738.29	$\pm 0.000$
303.26	99.4	1809.35	$\pm 5.057$
303.26	149.4	1865.22	$\pm 0.000$

---

303.26	199.1	1925.81	± 0.000
303.26	248.7	1989.41	± 0.000
303.26	299.4	2042.31	± 6.614
303.26	349.5	2092.71	± 6.984
313.44	0.1	1687.62	± 14.849
313.14	49.3	1744.79	± 3.974
313.16	100.1	1823.80	± 4.363
313.21	149.6	1879.47	± 9.061
313.21	199	1929.20	± 5.068
313.21	248.7	2003.49	± 0.000
313.21	298.4	2050.02	± 6.612
313.21	349.7	2106.96	± 6.977
323.24	0.1	1706.32	± 0.000
323.24	49.7	1747.51	± 4.609
323.19	100.1	1827.17	± 0.000
323.19	148.7	1882.67	± 0.000
323.31	198.3	1946.30	± 17.809
323.26	250.6	2005.85	± 0.000
323.24	299.2	2052.05	± 0.167
323.24	350	2111.07	± 0.000

---

**Tabla C. 6** Coeficiente de compresibilidad isoentrópica del concentrado de tomate para cada valor de presión y de temperatura.

$T$ (K)	$p$ (MPa)	$k_S$ (1/MPa) (Ec.2.23)
273.19	0.1	0.000328941
273.26	50	0.000301454
273.26	100	0.000275748
273.21	150	0.00025244
273.21	200	0.00023182
273.19	250	0.000214044
273.16	300	0.000199099
272.79	350	0.000186611
283.14	0.1	0.000323864
283.14	50	0.000295287
283.06	100	0.000269805
283.06	150	0.000247544
283.09	200	0.000228291
283.04	250	0.000211774
283.01	300	0.000197676
283.09	350	0.000185579
293.04	0.1	0.000319645
293.04	49.3	0.000290775
292.99	99.9	0.000265825
292.96	149.8	0.000244362
292.99	198.3	0.000225988
293.04	249.4	0.00021028
292.96	298.2	0.000196702
292.96	349.5	0.000185047
303.26	0.1	0.000315721
303.26	49.5	0.000287642
303.26	99.4	0.000263235
303.26	149.4	0.000242443

*Apéndice C*

---

303.26	199.1	0.000224521
303.26	248.7	0.000209237
303.26	299.4	0.000196104
303.26	349.5	0.000184764
313.44	0.1	0.000311662
313.14	49.3	0.000285256
313.16	100.1	0.000261774
313.21	149.6	0.000241174
313.21	199	0.000223459
313.21	248.7	0.000208351
313.21	298.4	0.000195411
313.21	349.7	0.000184332
323.24	0.1	0.000306963
323.24	49.7	0.000282988
323.19	100.1	0.000260665
323.19	148.7	0.000240413
323.31	198.3	0.000222607
323.26	250.6	0.00020735
323.24	299.2	0.000194433
323.24	350	0.000183569

---

**Tabla C. 7** Calor específico del concentrado de tomate para cada valor de presión y de temperatura.

$T$ (K)	$p$ (MPa)	$c_p$ (J/kgK)
273.16	0.1	3600.5
273.16	50	3538.7
273.16	100	3493.3
273.16	150	3464
273.16	200	3447.3
273.16	250	3439.8
273.16	300	3438.9
273.16	350	3443.4
283.16	0.1	3715
283.16	50	3651.9
283.16	100	3602.9
283.16	150	3568.3
283.16	200	3545.5
283.16	250	3531.3
283.16	300	3523.3
283.16	350	3520.4
293.16	0.1	3801.8
293.16	49.3	3737.4
293.16	99.9	3684.5
293.16	149.8	3644.1
293.16	198.3	3614.5
293.16	249.4	3592.9
293.16	298.2	3577.2
293.16	349.5	3566.1
303.16	0.1	3866
303.16	49.5	3800.2
303.16	99.4	3743.1
303.16	149.4	3696.4
303.16	199.1	3659.3

*Apéndice C*

---

303.16	248.7	3629.7
303.16	299.4	3605.4
303.16	349.5	3585.3
313.16	0.1	3912.8
313.16	49.3	3845.5
313.16	100.1	3783.8
313.16	149.6	3730.2
313.16	199	3685
313.16	248.7	3646.5
313.16	298.4	3612.8
313.16	349.7	3582.9
323.16	0.1	3947.2
323.16	49.7	3878.4
323.16	100.1	3811.5
323.16	148.7	3750.6
323.16	198.3	3696.4
323.16	250.6	3648.2
323.16	299.2	3604.4
323.16	350	3563.7

---

**Tabla C. 8** Coeficiente de expansión térmica del concentrado de tomate para cada valor de presión y de temperatura.

$T$ (K)	$p$ (MPa)	$\alpha$ (J/Kg)
273.16	0.1	0.00024775
273.16	50	0.00027258
273.16	100	0.00030261
273.16	150	0.0003301
273.16	200	0.00035147
273.16	250	0.00036653
273.16	300	0.00037697
273.16	350	0.00038513
283.16	0.1	0.00030349
283.16	50	0.00031792
283.16	100	0.00033493
283.16	150	0.00035072
283.16	200	0.0003631
283.16	250	0.00037162
283.16	300	0.00037708
283.16	350	0.00038077
293.16	0.1	0.00035668
293.16	49.3	0.00036328
293.16	99.9	0.00036964
293.16	149.8	0.00037539
293.16	198.3	0.00037982
293.16	249.4	0.00038252
293.16	298.2	0.00038357
293.16	349.5	0.00038338
303.16	0.1	0.00040737
303.16	49.5	0.00040872
303.16	99.4	0.00040679
303.16	149.4	0.00040417



*Apéndice C*

---

303.16	199.1	0.00040171
303.16	248.7	0.0003993
303.16	299.4	0.00039653
303.16	349.5	0.00039309
313.16	0.1	0.00045558
313.16	49.3	0.00045429
313.16	100.1	0.00044647
313.16	149.6	0.00043716
313.16	199	0.00042888
313.16	248.7	0.00042208
313.16	298.4	0.00041609
313.16	349.7	0.00041001
323.16	0.1	0.00050135
323.16	49.7	0.00050006
323.16	100.1	0.00048875
323.16	148.7	0.00047445
323.16	198.3	0.00046142
323.16	250.6	0.00045097
323.16	299.2	0.00044236
323.16	350	0.00043426

---