

# ESTUDIO CINETICO DE LA DESHIDRATACION DE GELES

POR

JAIME POLANCO ALONSO

LABORATORIOS DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA DE LA FACULTAD  
DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE OVIEDO

## INTRODUCCION

Una de las operaciones más empleadas en la técnica industrial es la que se refiere al secado o deshidratación, entendiendo como tal la pérdida del agua contenida en un sólido mediante el calor. Quizá el empleo de la palabra deshidratación como sinónimo de secado no esté exenta de crítica ya que desde el punto de vista químico supone una verdadera reacción, pero el uso extensivo que se hace de este término justifica que se emplee en el caso de sustancias tales como las que van a ocuparnos, en las que no se trata de una mera vaporización del agua contenida en un sólido inerte.

La operación de secado ha sido estudiada generalmente desde un punto de vista técnico y referida siempre a casos concretos. No se ha prestado tanta atención a su aspecto químico-físico y por ello es muy escasa la bibliografía existente.

En los trabajos de tipo aplicado raramente se intenta buscar una interpretación teórica de las leyes que gobiernan el mecanismo de la pérdida de agua y en todo caso, las conclusiones suelen expresarse mediante unas leyes o fórmulas empíricas de cumplimiento no general y con frecuencia limitadas a casos determinados.

Por esta razón, nos ha parecido de interés, realizar un estudio de este tema desde el punto de vista cinético, aplicándolo a algunos geles, con objeto de profundizar en el mecanismo de su secado.

Para conseguir esta finalidad y previa la revisión de cuantos antecedentes bibliográficos hemos podido obtener, se ha preparado y contrastado una técnica experimental adecuada que permite obtener los

datos cinéticos de la pérdida de agua en geles de gelatina, agar-agar y estearato sódico, los cuales han sido elegidos como representativos de tres tipos de tales sustancias. En las series de experimentos realizados se han observado los efectos ejercidos por distintos factores, tales como la superficie, forma geométrica, flujo de aire, etc., que nos han permitido establecer una interpretación teórica coherente con los resultados experimentales. El orden con que se expone la presente memoria es el siguiente:

Primeramente se consignan todos aquellos antecedentes bibliográficos relacionados con el problema que os ocupa. A continuación se describe la técnica experimental empleada. Después la parte experimental en la cual se incluyen los resultados obtenidos, que comprende los apartados siguientes: a) Experiencias dinámicas con geles de gelatina, agar-agar y estearato sódico en forma de láminas y cubos a distintas temperaturas. b) Influencia del factor de superficie sobre la constante de velocidad. c) Influencia de la geometría de la muestra sobre la cinética de secado. d) Medida del flujo de aire. e) Influencia del flujo de aire sobre la constante de velocidad. f) Determinación de la constante de velocidad por unidad de superficie para la primera fase de secado. g) Obtención de microfotografías al microscopio. h) Comparación de los resultados. Seguidamente se realiza una interpretación teórica de los resultados obtenidos y discusión de los mismos. Finalmente se expone un resumen de las conclusiones obtenidas.

## ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

A pesar del gran impulso adquirido por el estudio de los coloides desde sus comienzos, a mediados del pasado siglo, y de la abundante investigación de que han sido objeto en sus diversos aspectos, tal como indicábamos, se puede comprobar a través de la bibliografía consultada, que el número de publicaciones sobre cinética de secado de geles es muy exiguo.

Entre los trabajos de investigación que se relacionan de una manera directa con el tema en cuestión pueden citarse los que se indican a continuación:

MAGNAN DE BORNIER y BENEZECH (1), realizaron un estudio cinético de la deshidratación de geles de gelatina y el efecto de los rayos X sobre ésta. La técnica experimental consiste en medir las variaciones de masa experimentadas por el gel a distintos intervalos de tiempo, hasta llegar a peso constante. Las gráficas donde se representa la cantidad de agua eliminada en función del tiempo presentan tres partes diferenciadas: 1.ª) Un tramo rectilíneo. 2.ª) Una parte curvada y 3.ª) Una región hori-

zonal. Como conclusión deducen que el fenómeno de la deshidratación puede ser tratado como una reacción monomolecular irreversible, representado por una ecuación cinética de primer orden. Las constantes de velocidad varían según el tramo de la curva y se establecen dos. La primera válida hasta una pérdida del 80 % del agua y la segunda, menor, para el 15 %. El tercer tramo corresponde aproximadamente a un 5 % del agua contenida y sólo se pierde a temperaturas más elevadas, no siendo objeto de estudio.

Las constantes de velocidad, son proporcionales a la superficie del recipiente que contiene a la gelatina y la acción de los rayos X modifica la velocidad de evaporación en la segunda fase, por lo que a ésta se atribuye la pérdida correspondiente al agua "fijada" químicamente ya que se establece que una parte del agua se combina con la gelatina.

E. N. OVCHINNIKOV y S. BUDUR (2) estudiaron la cinética de la evaporación del agua en geles de gelatina de forma esférica. La técnica consiste en someter las esferitas a una corriente de aire de humedad y temperatura conocidas. En todos los experimentos se hizo girar la muestra a determinada velocidad con objeto de que la corriente afectase por igual a toda la superficie. Los datos experimentales se ajustan a una ecuación empírica de la forma:

$$\frac{\Delta m_{\infty}}{\Delta m} = k \frac{t_{\infty}}{t} + a$$

en la cual  $m$  representa la cantidad de agua evaporada durante el tiempo  $t$ ,  $m_{\infty}$  la eliminada al cabo de un tiempo  $t_{\infty}$ ,  $K$  una constante que depende de la humedad del aire y de la concentración del gel y  $a$  otra constante, función de dicha concentración. La ecuación propuesta solamente es aplicable para pequeñas concentraciones del gel frente al agua y se cumple tanto peor cuanto mayor es el grado de deshidratación.

DARUWALLA y S. T. SHET (3), estudiaron la cinética de eliminación del agua en fibras de celulosa siendo discutible la interpretación de los resultados experimentales propuesta por los autores. En efecto, la curva experimental, de tipo continuo, como es habitual en estos casos, se descompone en no menos de cinco procesos primarios a efectos cinéticos y que corresponderían a tres fases distintas que no quedan demasiado bien diferenciadas.

Aunque no se refieran estrictamente al estudio cinético, por la íntima relación que tienen con los fenómenos de la pérdida de agua, se han revisado igualmente los estudios relativos a la constitución de hidrogeles y forma de estar asociada el agua a los mismos.

Fundamentalmente, pueden reducirse a dos las teorías establecidas acerca de su constitución (4), la teoría micelar y la teoría reticular. La

primera sostiene que el gel está formado por agregados generalmente microcristalinos (micelas) unidos por fuerzas atractivas y entre los cuales se encuentran las capas de agua.

La teoría reticular establece como punto de partida la existencia de una estructura en forma de panal, con suficiente estabilidad para justificar las propiedades mecánicas.

Toda la experimentación realizada (4) permite asegurar, sin lugar a dudas, que una parte importante del agua contenida en un gel puede perderse con relativa facilidad, lo que comprueba la labilidad de su unión, quedando siempre otra que se muestra más firmemente unida.

T. MORAN (5) utiliza la técnica experimental de congelación para el estudio de esta cuestión. A partir de las curvas de congelación para geles de gelatina demuestra que la llamada agua de hidratación corresponde a una relación máxima de 0,5 gr. por gramo de gel seco, mientras que la relación para el agua absorbida oscila entre 0,5 y 1.

LLOYD y MORAN (6) por métodos de congelación y de ultrafiltración, dedujeron que en los geles de gelatina, el agua se encuentra, por lo menos, en dos estados: agua fuertemente combinada que denominan de hidratación y agua "libre". Según estos investigadores, 1 gramo de gelatina se "combina" con 0,5 gramos de agua, aproximadamente.

JONES y GORTNER (7), estimaron, mediante métodos dilatométricos, el agua libre contenida en geles de gelatina congelados a  $-6^{\circ}\text{C}$ ., ya que el agua "combinada" no congela hasta  $-50^{\circ}\text{C}$ ., aproximadamente. La cantidad combinada por gramo de gelatina varía con la concentración, siendo de 0,70 gr. para un gel al 32 por 100 y 4,675 gr. para uno al 2 por 100.

Estos resultados indican que si bien es cierto que un gel puede admitir gran cantidad de agua, que en ocasiones alcanza el 99 por 100, solamente una pequeña parte del agua se encuentra unida o combinada químicamente.

Un contenido en agua tan elevado puede explicarse admitiendo una estructura reticular de tipo "esponja" constituida por moléculas altamente solvatadas, formando una trama capaz de retener las moléculas de agua mediante fuerzas de tipo físico.

Por eso, cuando se congela un gel de gelatina (4), no es sorprendente la presencia de cristales de hielo encerrados en la estructura enmarañada que constituye el armazón del mismo. Estructuras de este tipo han sido confirmadas mediante estudios de rayos X y microscopio electrónico (9).

Resumiendo, los tipos posibles de unión del agua en los geles, son los siguientes (9 y 10):

- a) Agua fuertemente unida ("combinada").
- b) Agua libre, absorbida.
- c) Agua mecánicamente inmovilizada en la estructura sólida.

El agua presente, según este tercer tipo de unión, se elimina fácilmente por simple calentamiento o mediante vacío.

El mecanismo de retención del agua fue estudiado inicialmente por VAN BEMMELEN (11) el cual realizó un detallado estudio del proceso de desecación de geles (especialmente los del ácido silícico), utilizando medidas de presiones de vapor. Los resultados obtenidos pueden interpretarse admitiendo la existencia de capilares muy finos, donde el agua se encontraría retenida por fuerzas capilares.

BACHMAN (12) obtuvo, por el mismo procedimiento, resultados análogos con otros geles, entre ellos los de gelatina. De esta forma fue posible estimar el valor aproximado de los radios capilares aplicando la fórmula de KELVIN, como hace ANDERSON (13).

Otro grupo de trabajos que ofrecen interés a nuestro fin, versan sobre el estudio de las fuerzas de contracción capilar, que se originan en el proceso de pérdida de agua.

Así, OSTRIKOV, PAJOMOV y SINELNIKOV (14) estudian las fuerzas que se originan en el encogimiento de los geles durante el secado, obteniendo conclusiones muy interesantes. Según se deduce del trabajo de estos investigadores las fuerzas de contracción capilar debidas a la atracción de las micelas, desempeñan un papel importantísimo en el proceso de secado, particularmente en la última fase del mismo, ya que de ellas dependen fundamentalmente la contracción y los fenómenos relacionados. Asimismo se hace alusión a los cambios de forma que ocurren durante el secado de geles de geometría cúbica y esférica. En la discusión de nuestros resultados experimentales se hará referencia a estos trabajos.

Posteriormente, OSTRIKOV, DIBROV y DANILOVA (15) llevaron a cabo un estudio cinético acerca de dichas fuerzas de contracción capilar durante el secado de sustancias hidrófilas y en especial del cemento.

Finalmente AKBAR y GÖRLING (16) estudian la distribución y el movimiento del agua así como el encogimiento de los geles durante su secado incluyendo las acciones capilares que aparecen en el transcurso del mismo.

## PARTE EXPERIMENTAL

### PRODUCTOS EMPLEADOS

Los geles se eligieron atendiendo fundamentalmente a las siguientes razones:

1.<sup>a</sup>)—Que fuesen diferentes en cuanto se refiere a su constitución química.

2.<sup>a</sup>)—Que fuesen fácilmente conseguibles en un grado de pureza suficientemente elevado.

3.<sup>a</sup>)—Que formasen jaleas cuyas características de estabilidad térmica y resistencia mecánica permitiesen operar entre unos límites de temperatura relativamente amplios.

Después de algunos ensayos previos con distintas sustancias se eligieron la gelatina, el agar-agar y el estearato sódico, por estimar que éstos poseen las características más idóneas.

### PREPARACION DE LOS GELES

Como se trata de obtener muestras homogéneas que permitan una fácil reproducibilidad de los resultados, la preparación de los geles debe llevarse a cabo cuidadosamente.

El método que hemos seguido consiste en disolver una cantidad pesada de sustancia seca en determinado volumen de agua, calentando y agitando al mismo tiempo hasta conseguir una disolución opalescente en la cual no sea posible distinguir partículas visibles en suspensión.

Como el sol puede persistir durante cierto tiempo a temperatura inferior a la de gelificación, se deja enfriar muy lentamente con objeto de asegurar una mezcla homogénea. Se comprobó que muestras distintas de un mismo gel presentaban completa identidad en cuanto al contenido en sustancia seca.

Con objeto de evitar el efecto producido por los electrolitos, se empleó siempre agua destilada.

Las proporciones de sustancia seca varían según el tipo de gel, por lo que se indican a continuación las utilizadas en cada caso. Para la gelatina se disuelven 12 gr. en 100 ml. de agua calentada a unos 70-80° C., el agar-agar en la proporción de 4 gr. por 100 ml. de agua calentada casi a ebullición y del estearato sódico se pesan 40 gr. para la misma cantidad de agua, también calentada casi a ebullición. Los dos primeros dan geles incoloros y prácticamente transparentes, pero el de estearato es blanco.

## TECNICAS

Los datos experimentales para estudiar la cinética del proceso de secado se obtuvieron mediante dos técnicas diferentes que denominaremos estática y dinámica.

El procedimiento dinámico, dadas sus características, es idóneo para aquellas series experimentales en las que el intervalo térmico es amplio. Por otra parte, este método es el que presenta mayor semejanza con los procesos de tipo industrial.

El método estático ha sido utilizado en las series experimentales realizadas a temperaturas próximas a la del ambiente, permitiendo una observación macroscópica de la muestra durante el proceso de secado.

## APARATOS

En las experiencias dinámicas se utilizó el dispositivo representado en la figura núm. 1 que consiste en las siguientes partes:

*Tren de secado.*—Con objeto de eliminar la humedad del aire atmosférico, se hizo burbujear éste a través de ácido sulfúrico concentrado contenido en dos frascos de Dreschel (A), pasando a continuación por el tubo en U (B) en el cual hay varias capas de pentóxido de fósforo separadas por lana de vidrio.

*Vaso de reacción.*—Después de algunos ensayos previos se adoptó el que aparece en el esquema, constituido por un recipiente de vidrio de forma cilíndrica (C) de unos 40 cm. de longitud por 4 cm. de diámetro, provisto de tapón esmerilado que termina en un vástago cuyo objeto es suspender la navecilla donde se coloca la sustancia. La parte inferior del recipiente comunica con una espiral que lo rodea, siendo su longitud suficiente para que el aire seco adquiera a lo largo de su recorrido la temperatura del termostato. La comprobación experimental de la misma se hizo para varias velocidades con resultado satisfactorio.

El baño termostático, donde va sumergido el vaso de reacción, contiene agua y sobre ésta una capa de aceite de parafina con el fin de evitar la evaporación y eventual condensación del vapor de agua sobre los tubos absorbentes. Dichos tubos van sujetos mediante uniones de goma de manera que puedan ser retirados con facilidad. Los tubos de absorción, se llenan una vez perfectamente secos, con capas alternadas de lana de vidrio y pentóxido de fósforo, procurando que su espesor sea aproximadamente el mismo y que el conjunto no quede apelmazado. La operación debe realizarse con cierta rapidez, puesto que

el pentóxido absorbe con gran facilidad la humedad del ambiente. En la parte superior de las ramas de los tubos se colocan tapones de algodón con objeto de evitar que la corriente de aire arrastre hacia el exterior pequeñas cantidades de lana de vidrio.

La operación del llenado de los tubos debe realizarse con cuidado ya que si quedan demasiado apelmazados, el aire pasa con dificultad, originándose una sobrepresión a la entrada que puede motivar una condensación parcial del vapor de agua sobre las paredes de los conductos..

*Mecanismo de succión.*—La corriente de aire se obtiene mediante una bomba de vacío, intercalando un frasco regulador de la presión (F) de unos ocho litros de capacidad. La constancia en el flujo de aire se consiguió controlar mediante un magistral con aceite de parafina (E), que por tener baja densidad, permite apreciar pequeñas diferencias de presión.

Para cada serie de experimentos se procuró mantener constante la diferencia de nivel en el magistral, no habiendo sido necesario, en general, manipular la llave del frasco regulador.

El dispositivo empleado en las experiencias estáticas consistió simplemente en un matraz de unos tres litros de capacidad, provisto de un tapón de goma al que se adaptó un vástago de vidrio con objeto de suspender la navecilla que contiene la muestra. Dicha navecilla se construyó utilizando un tapón de plástico cuyo fondo fue sustituido por una malla metálica muy fina y poco tupida, para que pese poco. En el fondo del matraz se colocó pentóxido de fósforo como agente deshidratante, estando el conjunto sumergido en un termostato idéntico al utilizado en el procedimiento dinámico.

## METODO OPERATORIO

*Experimentos dinámicos.*—Una vez estabilizada la temperatura del termostato se pasa una corriente de aire seco durante cierto tiempo y se van pesando de vez en cuando los tubos de absorción hasta lograr pesada constante para asegurarse de que la humedad del aparato ha sido eliminada por completo.

La muestra, previamente pesada, se coloca en la navecilla de fondo poroso y se suspende mediante un hilo del vástago acoplado al tapón del recipiente de reacción. Se abren las llaves a continuación y se ajusta el desnivel del magistral, anotando dicho instante como tiempo cero.

Las pérdidas de agua del gel se determinan a partir del aumento de peso de los tubos de absorción, obtenidos a intervalos de tiempo regulares tomando las precauciones necesarias.



La primera pesada fue corregida en cinco décimas de miligramo, cantidad en que previamente se estimó la humedad que penetra en el recipiente al introducir la sustancia.

Las pesadas se realizaron en una balanza automática cuya sensibilidad era de  $\pm 0,2$  miligramos para el peso de los tubos.

El tiempo se midió mediante un cronómetro que aprecia décimas de segundo y la temperatura con un termómetro contrastado. El termostato se mantiene normalmente dentro del intervalo de una décima de grado, aunque a temperaturas altas puede alcanzar dos décimas.

*Experiencias estáticas.*— Una vez estabilizada la temperatura del termostato se pesa el gel en la navecilla, se suspende del vástago acoplado al lapón y se comienza a contar el tiempo a partir de este instante. La humedad eliminada se obtiene a partir de las pérdidas de peso determinadas por pesada.

Se utilizó la misma balanza que en el caso anterior pero debido a la menor masa de la navecilla, su sensibilidad en este caso es de  $\pm 0,1$  miligramos.

*Experiencias dinámicas con láminas y cubos a distintas temperaturas.*— Con objeto de estudiar la influencia de la temperatura sobre la velocidad con que se desarrolla el proceso de secado de hidrogeles, se realizaron una serie de experiencias a distintas temperaturas siguiendo el procedimiento dinámico. A este fin se llevaron a cabo series de cinco isoterms para cada gel, tanto en forma de láminas como de cubos.

Se otorgó prioridad a estas dos formas geométricas teniendo en cuenta la facilidad con que pueden ser obtenidas.

Los cubos se consiguieron simplemente cortando el gel con una hoja fina, procurando que su forma fuese lo más regular posible. Para obtener láminas del mismo espesor se vertió un determinado volumen de la disolución caliente, siempre a la misma temperatura, sobre un molde cilíndrico de vidrio colocado sobre una placa del mismo material, de forma que el gel quede extendido sobre ésta de una manera uniforme. Una vez solidificado el gel, se cortaron láminas cuadradas con la superficie deseada.

Se procuró que las diferencias de masa de las distintas muestras para cada serie de experimentos no fuesen superiores al miligramo, ya que de no cumplirse este requisito los resultados que se obtienen son poco comparables.

La pesada de las muestras se realizó con cierta rapidez con el fin de evitar las pérdidas de agua por evaporación.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se reseñan los valores obtenidos en todos los experimentos realizados. En las tablas correspondientes a cada uno de ellos,  $t$  representa los tiempos expresados en minutos,  $\Delta G$  el peso total de agua evaporada expresado en gramos,  $x$  el mismo valor en moles y  $a-x$  los moles de agua que quedan en la muestra en cada uno de los tiempos.

Para la representación gráfica de las curvas de secado se han elegido las que muestran el contenido de agua frente al tiempo, operando en unas condiciones determinadas y constantes a lo largo del experimento. Todas las curvas obtenidas tienen un hábito similar y en ellas pueden reconocerse tres partes claramente diferenciadas. La primera rectilínea, la segunda curvilínea y por último un final de tipo asintótico.

Además de las curvas experimentales, se han dibujado también las que representan la cinética del proceso. A estos efectos solo interesan las dos primeras fases del mismo:

a) *Primera fase.*—Corresponde al tramo rectilíneo y por tanto, está representada por una cinética de orden cero, cuya ecuación diferencial es:

$$\frac{dx}{dt} = K \quad (1)$$

e integrada resulta:

$$\frac{x}{t} = K$$

b) *Segunda fase.*—Representada por el tramo curvilíneo, ha obligado a un tanteo para encontrar la ecuación que se ajustase a los datos experimentales. La que satisface dicho requisito con excelente aproximación es de orden fraccionario, con exponente  $1/3$ :

$$\frac{dx}{dt} = K (a-x)^{1/3} \quad (2)$$

que integrada da:

$$K = 3/2 \cdot a^{2/3} \left[ \frac{1 - (1 - x/a)^{2/3}}{t} \right]$$

A partir de estas ecuaciones se calcularon las constantes de velocidad para ambas fases, estableciéndose en cada caso un valor medio de las mismas, calculándose el error de los resultados por el método de las desviaciones.

## LAMINAS DE GELATINA

Se realizaron cinco isotermas en el intervalo térmico de 21,4 a 31,7° C., no habiendo sido posible operar a temperaturas más elevadas ya que en las proximidades del punto de gelificación, la muestra comienza a reblandecerse, transformándose en una masa casi fluida. La masa de las muestras osciló entre 0,16 y 0,17 gramos.

Debido a la gran adherencia de las láminas sobre el fondo poroso donde van colocadas, el encogimiento que presentan durante el secado afectó principalmente a la dimensión espesor, quedando al final del experimento una láminas sumamente finas, bastante duras y con gran transparencia.

Los datos experimentales obtenidos están representados en las tablas de valores I, II, III, IV y V, correspondientes a las gráficas de las figuras números 2, 3, 4, 5 y 6.

TABLA I

### LAMINAS DE GELATINA

Desnivel 75 m. m       $t=24,2^{\circ}\text{C}.$  (1.<sup>a</sup> FASE)      0,1614 grs.  
 $24,5^{\circ}\text{C}.$  (2.<sup>a</sup> FASE)      0,1614 gr.

Tiempos	$\Delta G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(a-x)10^5$	$K_1 \cdot 10^7$	$(t-t_0)$	$K_2 \cdot 10^7$
0	0	0	801	0		
10	86	48	753	(480)		
15	133	74	727	493		
20	182	101	700	505		
25	229	127	674	508		
30	274	152	649	507		
35	317	176	625	503		
40	358	199	602	498		
45	402	223	578	496		
50	445	247	554	494		
55	488	271	530	493		
60	534	297	504	495		
65	581	323	478	497		
70	626	348	453	497		
75	670	372	429	496		
80	711	395	406	494		
85	755	419	382	493		
90	795	442	359	$K_1=498$	0	

Tiempos	G. $\cdot 10^4$	x. $\cdot 10^5$	(a-x) $\cdot 10^5$	$K_1 \cdot 10^7$	(t-t <sub>0</sub> )	$K_2 \cdot 10^5$
95	837	465	336		5	860
100	878	488	313		10	870
105	917	509	292		15	860
110	955	531	270		20	865
115	994	552	249		25	864
120	1.030	572	229		30	863
125	1.064	591	210		35	860
130	1.099	611	190		40	865
135	1.131	628	173		45	856
140	1.161	645	156		50	852
145	1.189	661	140		55	863
150	1.217	676	126		60	842
155	1.243	691	110		65	853
160	1.271	706	95		70	840
165	1.298	721	80		75	843
170	1.323	735	66			—
175	1.345	747	54		85	844
180	1.364	758	43		90	841
185	1.382	768	33			$K_2=855$
190	1.400	778	23	$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0352$		
195	1.416	787	14			
200	1.428	793	8			
210	1.437	798	3			
215	1.441	801	0			
	$K_1=(4,98 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$			$K_2=(3,01 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$		

TABLA II

LAMINAS DE GELATINA

Desnivel 75 m. m      t=31,7°C.      0,1616 gr.

Tiempos	G. $\cdot 10^4$	x. $\cdot 10^5$	(a-x) $\cdot 10^5$	$K_1 \cdot 10^7$	(t-t <sub>0</sub> )	$K_2 \cdot 10^5$
0	0	0	807			
10	118	66	741	(660)		
15	176	98	709	(653)		
20	242	134	673	670		
25	314	174	633	696		
30	384	213	594	710		
35	446	248	559	709		

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>7</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>5</sup>
40	514	286	521	715		
45	570	317	490	704		
50	636	353	454	706		
55	698	388	419	706		
60	764	424	383	707		
65	820	456	351	702		
71	892	496	311	699		
75	938	521	286	695		
80	992	551	256	689	0	
85	1.047	582	225	K <sub>1</sub> =701	5	164
90	1.103	613	194		10	169
95	1.154	641	166		15	167
100	1.199	666	141		20	164
					26	163
111	1.294	719	88		31	164
115	1.328	738	69		35	167
120	1.364	758	49		40	167
125	1.394	774	33		45	166
130	1.418	788	19		50	165
135	1.436	798	9		55	162
140	1.447	804	3			K <sub>2</sub> =465
145	1.452	807	0	3/2 . a <sup>2/3</sup> = 0,0281		
				K <sub>2</sub> =(4,64 ± 0,02) . 10 <sup>-4</sup>		
				K <sub>1</sub> =(7,01 ± 0,02) . 10 <sup>-5</sup>		

TABLA III

LAMINAS DE GELATINA

Desnivel 75 m . m      t=21,4°C.      0,1711 gr.

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>7</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>5</sup>
0	0	0	858			
10	85	47	811	(470)		
15	122	68	790	453		
20	161	89	769	445		
25	206	144	744	456		
30	246	137	721	457		
36	292	162	696	450		
40	328	182	676	455		
45	369	205	653	456		

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(a-x) 10^3$	$K_1 \cdot 10^7$	$(t-t_0)$	$K_2 \cdot 10^5$
55	450	250	608	455		
60	491	273	585	455		
65	529	294	564	452		
70	565	314	544	449		
76	613	352	506	(463)		
81	655	363	497	448		
85	685	381	477	448		
90	719	399	459	443	0	
95	756	420	438	$K_1=451$	5	(620)
100	792	440	418		10	600
105	825	458	400		15	587
110	861	478	380		20	590
115	896	498	360		25	596
120	930	517	341		30	600
125	962	534	324		35	591
130	992	551	307		40	588
140	1.058	588	270		50	596
145	1.092	607	251		55	602
150	1.122	623	235		60	600
155	1.151	639	219		65	598
160	1.180	656	202		70	601
165	1.207	671	187		75	600
170	1.236	687	171		80	603
175	1.264	702	156		85	604
180	1.294	719	139			$K_2=599$
190	1.343	746	112	$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0414$		
195	1.368	760	98			
200	1.388	771	87			
205	1.405	781	77			
.....	.....	.....	.....			
.....	.....	.....	.....			
	1.544	858	0			
$K_1=(4,51 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$				$K_2=(2,48 \pm 0,001) \cdot 10^{-4}$		

TABLA IV

LAMINAS DE GELATINA

Desnivel 75 m . m      t=29,0°C.      0,1700 gr.

Tiempos	G. $\cdot 10^4$	x. $\cdot 10^5$	(a-x) $\cdot 10^5$	$K_1 \cdot 10^7$	(t-t <sub>0</sub> )	$K_2 \cdot 10^5$
0	0	0	819			
10	105	58	761	(580)		
15	161	89	730	(593)		
20	214	119	700	595		
25	268	149	670	596		
30	326	181	638	603		
35	380	210	608	603		
40	442	246	573	615		
45	502	279	540	620		
50	561	312	507	624		
55	619	344	475	625		
60	677	376	443	627		
65	731	406	413	625		
70	789	438	381	626		
75	851	473	346	631		
80	905	503	316	629	0	
85	961	534	285	620	5	(134)
90	1.006	559	260	613	10	122
95	1.060	589	230	$\overline{K_1=617}$	15	127
100	1.096	609	210		20	120
106	1.159	644	175		26	125
110	1.186	659	160		30	122
115	1.231	648	135		35	124
120	1.265	703	116		40	122
124	1.300	722	97		44	124
129	1.327	737	82		49	121
134	1.357	754	65		54	121
140	1.402	779	40		60	125
145	1.431	795	24		65	126
150	1.456	809	10		70	129
155	1.465	814	5		75	125
160	1.471	817	2			$\overline{K_2=123}$
165	1474	819	0	$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0324$		
$K_1=(6.17 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$			$K_2=(3.99 \pm 0.01) \cdot 10^{-4}$			

TABLA V

LAMINAS DE GELATINA

Desnivel 75 m. m      t=26,7°C.      0,1608 gr.

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>7</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>5</sup>
0	0	0	778			
5	49	27	751	(540)		
11	99	55	723	550		
15	140	78	700	(520)		
20	200	111	667	555		
25	252	140	638	560		
30	302	168	610	560		
35	354	197	581	563		
40	409	227	551	568		
45	459	255	523	567		
50	506	281	497	562		
55	551	306	472	556		
60	599	333	445	555		
65	646	359	419	552		
70	694	386	392	551		
75	743	413	365	551		
80	791	439	339	549		
85	830	461	317	K <sub>1</sub> =554	0	
90	870	483	295		5	(94)
95	912	507	271		10	(99)
100	962	534	244		15	107
105	1.000	556	222		20	106
110	1.037	576	202		25	105
115	1.078	599	179		30	106
120	1.113	618	160		35	105
125	1.144	636	142		40	104
130	1.185	658	120		45	106
135	1.213	674	104		50	105
140	1.242	690	88		55	105
145	1.272	706	72		60	105
150	1.300	722	56		65	105
155	1.324	736	72		70	106
160	1.346	748	30		75	106
165	1.364	756	22		80	104
170	1.382	768	10		85	106
175	1.390	772	6		90	103
180	1.398	777	1			K <sub>2</sub> =105
190	1.400	778	0			
					3/2 . a <sup>2/3</sup> = 0,0324	
					K <sub>2</sub> =(3.40 ± 0.01).40 <sup>-4</sup>	
					K <sub>1</sub> =(5.54 ± 0.01) . 10 <sup>-5</sup>	



## CUBOS DE GELATINA

El intervalo térmico fue de 26,0 a 34,2° C. En este caso fue posible operar a una temperatura algo superior a la de las láminas debido a la mayor estabilidad de los cubos.

Las muestras consistieron en cuatro cubitos iguales con una masa total del orden de 0,87 gramos.

La contracción de la muestra durante el secado fue notable en sus tres dimensiones, quedando al final los cubos reducidos a otros mucho menores con sus caras cóncavas y vértices emergentes (efecto diábolo).

En las tablas de valores VI, VII, VIII, IX y X se incluyen los datos experimentales correspondientes a este grupo de isoterma, las cuales están representadas gráficamente en las figuras números 7, 8, 9, 10 y 11.

TABLA VI  
CUBOS DE GELATINA

Desnivel 120 m. .m		t=32,4°C.		0,0869 gr.		
Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>3</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>7</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>5</sup>
0	0	0	418			
5	47	26	392	(520)		
10	97	54	364	540		
15	148	82	336	546		
20	194	108	310	540		
25	243	135	283	540		
30	295	164	254	547		
35	342	190	228	543		
40	392	218	200	545		
45	434	244	177	K <sub>1</sub> =543	0	
50	477	265	153		5	186
55	518	288	130		10	186
60	558	310	108		15	187
65	594	330	88		20	186
70	625	347	71		25	184
75	673	374	44		30	195
80	693	385	33		35	199
85	713	396	22		40	188
90	731	406	12		45	185
95	740	414	7			K <sub>2</sub> =188
100	745	414	4	3/2 . a <sup>2/3</sup> = 0,022		
105	751	417	1			
110	752	418	0			
K <sub>1</sub> =(5,43 ± 0,01) . 10 <sup>-5</sup>				K <sub>2</sub> =(4,13 ± 0,02) . 10 <sup>-4</sup>		

TABLA VII

CUBOS DE GELATINA

Desnivel 120 m . m      t=26,0°C.      0,0870 gr.

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>7</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>5</sup>
0	0	0	409			
5	31	17	392	(340)		
10	63	35	374	350		
15	97	54	355	360		
20	128	71	338	355		
25	160	89	320	356		
30	193	107	302	357		
35	223	124	285	354		
40	256	142	267	355		
45	293	163	246	362		
50	322	179	230	358		
60	380	211	198	$\overline{K_1}=356$	0	
65	412	229	180		5	124
70	439	244	165		10	114
75	470	261	148		15	117
80	497	276	133		20	117
85	524	291	118		25	117
90	551	306	103		30	118
95	574	319	90		35	117
100	598	332	77		40	117
106	626	348	61		46	118
110	646	359	50		50	120
115	664	369	40		55	119
120	680	378	31		60	118
125	697	387	22		65	118
130	709	394	15			$\overline{K_2}=118$
135	716	398	11	$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0237$		
140	724	402	7			
145	727	404	5			
150	733	407	2			
155	736	409	0			
$K_1=(3,56 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$				$K_2=(2,75 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$		

TABLA VIII  
CUBOS DE GELATINA

Desnivel 120 m . m       $t=34,2^{\circ}\text{C}.$       0,0877 gr.

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	$K_1 \cdot 10^7$	(t-t <sub>0</sub> )	$K_2 \cdot 10^5$
0	0	0	422			
10	115	64	358	640		
15	175	97	325	647		
20	225	125	297	625		
25	283	157	265	628		
30	337	187	235	623		
35	396	220	202	629		
40	445	247	175	618	0	
45	491	273	149	$K_1=630$	5	204
50	538	299	123		10	209
55	580	322	100		15	207
60	623	346	76		20	214
65	661	367	55		25	215
70	689	383	39		30	211
75	715	397	25		35	208
80	736	409	13		40	206
85	749	416	6			$K_2=209$
90	756	420	2	$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,018$		
95	758	421	1			
100	760	422	0			
	$K_1=(6,30 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$			$K_2=(4,56 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$		

TABLA IX

CUBOS DE GELATINA

Desnivel 120 m . m      t=27,9°C.      0,0876 gr.

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>7</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>5</sup>
0	0	0	425			
5	36	20	405	(400)		
10	76	42	383	420		
15	113	63	362	420		
20	149	83	342	415		
25	187	104	321	415		
30	225	125	300	417		
35	265	147	278	420		
40	302	168	257	420		
45	337	187	238	416		
50	373	207	218	414		
55	410	228	197	$\overline{K_1}=417$	0	
60	437	243	182		5	
65	473	263	162			
70	504	280	145		15	123
75	538	299	126		20	120
80	563	313	112		25	125
85	599	333	92		30	133
90	626	348	77		35	133
95	653	363	62		40	134
100	680	378	47		45	139
105	704	391	34		50	138
110	720	400	25		55	136
115	734	408	17		60	134
120	745	414	11		65	131
125	752	418	7		70	126
130	756	420	5			$\overline{K_2}=131$
135	760	422	3	$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0234$		
140	763	424	1			
145	765	425	0			
$K_1=(4,17 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$				$K_2=(3,07 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$		

TABLA X

## CUBOS DE GELATINA

Desnivel 120 m. m

 $t=30,3^{\circ}\text{C.}$ 

0,0874 gr.

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(a-x) 10^5$	$K_1 \cdot 10^7$	$(t-t_0)$	$K_2 \cdot 10^5$
0	0	0	374			
5	43	24	350	480		
10	92	49	325	490		
15	131	73	301	487		
20	178	99	275	495		
25	223	124	250	496		
30	266	148	226	493	0	
35	310	172	202	$K_1=490$	5	144
40	349	194	180		10	141
45	385	214	160		15	137
50	419	233	141		20	135
55	457	254	120		25	138
60	490	272	102		30	137
65	520	289	85		35	137
70	547	304	70		40	137
75	572	318	56		45	134
80	596	331	43		50	134
85	619	344	30		55	135
90	635	353	21		60	133
95	648	360	14			$\bar{K}_2=137$
100	659	366	8	$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0258$		
105	664	369	5			
110	668	371	3			
115	673	374	0			
	$K_1=(4,90 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$					$K_2=(3,54 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$

## LAMINAS DE AGAR

El intervalo térmico se extiende desde 18,0 a 26,7°C. Las muestras eran láminas transparentes con una masa aproximada de unos 0,158 gramos.

Debido a que en este caso la adherencia fue mucho menor que en las láminas de gelatina, tuvo lugar una fuerte contracción de la muestra, por cuyo motivo las láminas inicialmente cuadradas quedaron convertidas en superficies curvas irregulares en forma de valvas más o menos regulares. Asimismo las láminas perdieron su transparencia inicial tornándose ligeramente opacas.

Los resultados experimentales están consignados en las tablas de valores XI, XII, XIII, XIV y XV correspondientes a las gráficas de las figuras números 12, 13, 14, 15 y 16.

TABLA XI  
LAMINAS DE AGAR-AGAR

Desnivel 75 m. m      t=27,6°C.      0,1576 gr.						
Tiempos	G. 10 <sup>4</sup>	x. 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>7</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>5</sup>
0	0	0	833			
5	140	78	755	156		
10	284	158	675	158		
15	432	240	593	160		
20	582	323	510	162		
25	732	407	426	163		
30	868	482	351	161	0	
35	990	550	283	K <sub>1</sub> =160	5	268
40	1.100	614	222		10	263
45	1.200	667	166		15	262
50	1.290	717	116		20	263
55	1.362	757	76		25	256
60	1.418	788	45		30	249
65	1.460	811	22		35	(241)
70	1.486	826	7			K <sub>2</sub> =260
75	1.496	831	2	3/2 . a <sup>2/3</sup> = 0,0346		
80	1.500	833	0			
K <sub>1</sub> =(1,60 ± 0,01) . 10 <sup>-4</sup>				K <sub>2</sub> =(9,0 ± 0,1) . 10 <sup>-4</sup>		

TABLA XII

LAMINAS DE AGAR-AGAR

Desnivel 75 m . m       $l=18,0^{\circ}C.$       0,1587 gr.

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(a-x) 10^5$	$K_1 \cdot 10^7$	$(t-t_0)$	$K_0 \cdot 10^5$
0	0	0	845			
10	171	95	750	95		
15	261	145	700	97		
20	347	193	652	97		
25	431	239	606	96		
30	517	287	558	96		
35	601	334	511	95		
40	686	381	464	95		
45	756	420	425	$\overline{K_1}=96$	0	
50	387	465	380		5	(130)
55	891	495	350		10	(121)
61	959	533	312		15	119
65	1.006	559	286		20	116
70	1.053	585	260		25	112
75	1.111	617	228		30	113
80	1.157	643	202		35	112
85	1.208	671	174		40	112
90	1.251	695	150		45	111
95	1.296	720	125		50	112
105	1.377	765	80		55	112
115	1.442	801	44		60	111
125	1.476	820	25		70	(106)
135	1.501	834	11			$\overline{K_2}=113$
145	1.517	843	2	$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0394$		
150	1.521	845	0			
	$K_1=9,6 \cdot 10^{-5}$				$K_2=(4,45 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$	

TABLA XIII

LAMINAS DE AGAR-AGAR

Desnivel 75 m . m       $t=25,1^{\circ}\text{C.}$       0,1584 gr.

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(a-x) 10^5$	$K_1 \cdot 10^7$	$(t-t_0)$	$K_2 \cdot 10^6$
0	0	0	833			
10	252	140	693	140		
15	386	214	619	143		
20	519	288	545	144		
25	651	362	471	145		
30	773	429	404	143		
35	889	494	339	$K_1=143$	0	
40	993	552	281		5	236
45	1.090	606	227		10	235
50	1.175	653	180		15	229
55	1.258	699	134		20	231
60	1.328	738	95		25	229
65	1.388	771	62		30	226
70	1.427	793	40			$K_2=231$
75	1.456	809	24	$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0339$		
80	1.479	822	11			
90	1.500	833	0			
$K_1=(1,43 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$				$K_2=(7,83 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$		



TABLA XIV

LAMINAS DE AGAR-AGAR

Desnivel 75 m . m      l=20,5°C.      0,1574 gr.

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>7</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>6</sup>
0	0	0	835			
10	199	111	724	111		
15	299	166	669	111		
20	398	221	614	111		
25	498	277	558	111		
30	589	327	508	109		
35	674	374	461	(107)	0	
40	757	421	414	K <sub>1</sub> =111	5	(138)
45	830	461	374		10	130
50	906	503	332		15	131
55	980	544	291		20	132
60	1.046	581	254		25	131
70	1.158	643	192		35	126
80	1.258	699	136		45	124
90	1.342	746	89		55	121
100	1.400	778	57			K <sub>2</sub> =128
110	1.444	802	33	3/2 . a <sup>2/3</sup> = 0,0416		
120	1.476	820	15			
130	1.494	830	5			
140	1.503	835	0			
	K <sub>1</sub> =1,11.10 <sup>-4</sup>			K <sub>2</sub> =(5,33 ± 0,05) . 10 <sup>-4</sup>		

TABLA XV

LAMINAS DE AGAR-AGAR

Desnivel 75 m. m       $t=22,8^{\circ}\text{C}.$       0,1578 gr.

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(a-x) 10^5$	$K_1 \cdot 10^7$	$(t-t_0)$	$K_2 \cdot 10^5$
0	0	0	839			
10	223	124	715	124		
16	354	197	642	123		
20	445	247	592	124		
25	559	311	528	124		
30	666	370	469	123		
35	771	420	419	$K_1=124$		
40	868	482	357		0	
50	1.401	578	261		10	188
55	1.421	623	216		15	190
60	1.197	665	174		20	191
66	1.278	710	129		26	190
70	1.323	735	104		30	189
75	1.369	761	78		35	182
80	1.413	785	54		40	179
90	1.474	819	20		50	171
100	1.502	834	5			$K_2=185$
110	1.511	839	0			
	$K_1=1,24 \cdot 10^{-4}$			$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0353$		
				$K_2=(6,48 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$		

CUBOS DE AGAR

Las muestras consistieron en un solo cubo con una masa del orden de 0,12 gramos.

El intervalo térmico abarcó desde 26,0 hasta 38,1°C. Los cubos inicialmente transparentes, sufrieron una deformación análoga a la de los cubos de gelatina, si bien mucho menos acentuada, quedando después del secado sumamente duros y casi opacos.

Los resultados experimentales están consignados en las tablas de valores XVI, XVII, XVIII, XIX y XX y las gráficas correspondientes son las de las figuras números 17, 18, 19, 20 y 21.

TABLA XVI

CUBOS DE AGAR-AGAR

Desnivel 75 m. m       $t=34,0^{\circ}\text{C.}$       0,1218 gr.

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>6</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>4</sup>
0	0	0	648			
5	58	32	616	(640)		
10	129	72	576	720		
16	217	121	527	756		
20	256	147	501	735		
25	321	178	470	712		
30	387	215	433	717		
35	455	253	395	723		
40	517	287	361	718	0	
46	582	323	325	K <sub>1</sub> =726	6	(113)
51	623	346	302		11	102
55	662	368	280		15	104
60	716	398	250		20	109
65	758	421	227		25	106
70	804	447	201		30	108
75	850	472	176		35	109
81	901	501	147		41	110
85	930	517	131		45	109
90	966	537	111		50	109
95	1.003	557	91		55	109
101	1.037	576	72		61	108
106	1.065	592	56		66	108
111	1.091	606	42		71	108
115	1.109	616	32		75	107
120	1.130	628	20			K <sub>2</sub> =108
125	1.144	636	12			$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0237$
130	1.155	642	6			
135	1.161	645	3			
140	1.165	647	1			
145	1.167	648	0			
K <sub>1</sub> =(7,26 ± 0,04) . 10 <sup>-5</sup>				K <sub>2</sub> =(3,81 ± 0,01) . 10 <sup>-4</sup>		

TABLA XVII  
CUBOS DE AGAR-AGAR

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>6</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>4</sup>
0	0	0	627			
5	42	23	604	(460)		
10	79	44	583	440		
15	116	64	563	427		
20	158	88	539	440		
25	202	112	515	448		
30	238	132	495	440		
36	277	154	473	428		
40	306	170	457	425		
45	348	193	434	429		
50	387	215	412	430		
55	425	236	391	429		
60	463	257	370	428		
65	494	272	355	K <sub>1</sub> =433	0	
70	527	293	334		5	80
75	559	311	316		10	75
80	589	327	300		15	71
85	628	349	278		20	75
90	660	367	260		25	75
95	692	384	243		30	74
100	721	401	226		35	74
105	748	416	211		40	73
110	774	430	197		45	72
115	802	446	181		50	72
120	829	461	166		55	72
125	852	473	154		60	71
131	881	489	138		65	71
135	899	499	128		70	70
140	917	509	118		75	69
145	935	519	108		80	69
150	955	531	96			K <sub>2</sub> =73
155	962	534	93	3/2 . a <sup>2/3</sup> = 0,0348		
160	998	543	84			
165	993	552	75			
170	1,010	562	65			
175	.....	.....	...			
	1,128	627	0			
K <sub>1</sub> =(4,33 ± 0,02) . 10 <sup>-5</sup>				K <sub>2</sub> =(2,54 ± 0,02) . 10 <sup>-4</sup>		

TABLA XVIII

CUBOS DE AGAR-AGAR

Desnivel 75 m. m			t=38,1°C.		0,1208 gr.	
Tiempos	G. 10 <sup>4</sup>	x. 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>6</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>4</sup>
0	0	0	648			
10	149	83	565	830		
16	245	136	512	907		
20	313	174	474	870		
25	383	213	435	852		
30	457	254	394	847		
35	529	293	355	837		
40	587	326	322	(815)	0	
45	647	359	299	K <sub>1</sub> =857		
50	707	393	255		10	(144)
55	756	420	228		15	137
60	802	446	202		20	134
65	863	479	169		25	140
70	911	506	142		30	140
75	940	522	126		35	133
81	986	548	100		41	132
85	1.013	563	85		45	131
90	1.053	585	63		50	133
95	1.087	604	44		55	134
100	1.109	616	32		60	131
170	1.134	630	18		67	128
140	1.143	635	13		70	126
120	1.164	647	1			K <sub>2</sub> =133
125	1.167	648	0	3/2 . a <sup>2/3</sup> = 0,0327		
	K <sub>1</sub> =(8,57 ± 0,08) . 10 <sup>-5</sup>			K <sub>2</sub> =(4,35 ± 0,03) 10 <sup>-4</sup>		

TABLA XIX  
CUBOS DE AGAR-AGAR

Desnivel 75 m. m		l=26,0°C.		0,1200 gr.		
Tiempos	G. 10 <sup>4</sup>	x. 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> · 10 <sup>6</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> · 10 <sup>4</sup>
0	0	0	630			
10	90	50	580	500		
15	140	78	552	520		
20	188	104	526	520		
25	234	130	500	520		
30	280	156	474	520		
35	328	182	448	520		
40	378	210	420	525		
45	422	234	396	520		
50	488	271	359	542		
55	530	294	336	535		
61	574	319	311	523	0	
65	606	337	293	K <sub>1</sub> =522	4	(975)
70	644	358	272		9	944
75	678	377	253		14	907
80	717	398	232		19	937
85	749	416	214		24	954
90	782	434	196		29	914
95	817	454	176		34	929
100	846	470	160		39	918
105	872	484	146		44	900
110	901	501	129		49	906
116	932	518	112		55	898
121	961	537	96		60	905
125	985	547	83		64	849
130	1.006	559	71		69	912
135	1.030	572	58		74	911
140	1.052	584	46		79	911
145	1.070	594	36		84	907
150	1.082	601	29		89	892
155	1.092	607	23		94	904
160	1.102	612	18			K <sub>2</sub> =911
165	1.113	618	12	3/2 · a <sup>2/3</sup> = 0,0320		
170	1.121	623	7			
175	1.127	626	4			
185	1.134	630	0			
K <sub>1</sub> =(5,22 ± 0,02) · 10 <sup>-7</sup>				K <sub>2</sub> =(2,92 ± 0,01) · 10 <sup>-4</sup>		

TABLA XX

CUBOS DE AGAR-AGAR

Desnivel 75 m. m       $t=30,0^{\circ}\text{C}.$       0,1202 gr.

Tiempos	G. $\cdot 10^4$	x. $\cdot 10^5$	(a-x) $\cdot 10^5$	$K_1 \cdot 10^5$	(t-t <sub>0</sub> )	$K_0 \cdot 10^4$
0	0	0	617			
5	54	30	587	600		
10	108	60	557	600		
15	162	90	527	600		
21	238	132	485	629		
25	290	160	457	640		
31	357	198	419	639		
36	408	227	390	631		
40	443	246	371	615		
45	495	275	342	611		
50	549	305	312	610	0	
55	591	328	289	$K_1=617$	5	(100)
60	630	350	267		10	(99)
65	677	376	241		15	104
70	714	394	220		20	104
75	749	416	201		25	102
80	795	442	175		30	107
85	837	465	152		35	109
90	865	481	136		40	106
95	896	498	119		45	105
100	926	514	103		50	104
105	954	531	86		55	105
110	988	549	68		60	106
115	1.015	564	53		65	107
120	1.037	576	41		70	106
125	1.059	588	29		75	106
130	1.079	599	18		80	106
135	1.087	604	13		85	104
						$K_2=105$
140	1.101	612	5	$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0320$		
145	1.107	615	2			
150	1.110	617	0			
	$K_1=(6,17 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$				$K_2=3,36 \cdot 10^{-4}$	

LAMINAS DE ESTEARATO SODICO

El intervalo de variación de la temperatura estuvo comprendido entre 22,5 y 33,6° C. Las muestras eran láminas de un espesor muy pequeño con masas del orden de 0,106 gramos.

Las láminas inicialmente un poco translúcidas y sumamente blandas se fueron endureciendo durante el secado, a la vez que experimentaron un aumento apreciable en su transparencia. Asimismo el gel inicialmente blanco experimentó una ligerísima coloración amarillenta.

La contracción experimentada durante el secado fue menor que en las láminas de agar-agar, conservándose prácticamente la misma forma geométrica, si bien en un tamaño bastante más reducido.

Los datos experimentales se incluyen en las tablas de valores XXI, XXII, XXIII, XXIV y XXV, siendo sus correspondientes gráficas las de las figuras números 22, 23, 24, 25 y 26.

TABLA XXI  
LAMINAS DE ESTEARATO

Tiempos	Desnivel 75 m. m			t=29,9°C.		0,1060 gr.	
	G. 10 <sup>4</sup>	x. 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>6</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>4</sup>	
0	0	0	540				
5	68	38	502	76			
10,5	142	79	461	75			
15	209	116	424	77			
21	290	161	379	77			
25	338	188	352	75			
30	400	222	318	K <sub>1</sub> =76	0		
35	457	254	286		5	(162)	
40	517	287	253		10	141	
46	581	323	217		16	141	
50	623	346	194		20	141	
56	673	374	166		26	142	
60	716	398	142		30	154	
65	760	422	118		35	142	
75	833	463	77		45	142	
85	895	497	43		55	135	
96	947	526	14			K <sub>2</sub> =142	
105	967	537	3	3/2 . a <sup>2</sup> /π = 0,0324			
116	972	540	0				
	K <sub>1</sub> =7,6 . 10 <sup>-5</sup>				K <sub>2</sub> =(1,42 ± 0,04) . 10 <sup>-4</sup>		



TABLA XXII

LAMINAS DE ESTEARATO

Desnivel 75 m. m       $t=22,5^{\circ}\text{C.}$       0,1064 gr.

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(a-x) \cdot 10^5$	$K_1 \cdot 10^6$	$(t-t_0)$	$K_2 \cdot 10^4$
0	0	0	560			
10	99	55	505	55		
15	148	82	478	55		
20	198	110	450	55		
30	297	165	395	55		
35	346	192	368	55		
40	396	220	340	55		
51	490	272	288	$K_1=55$	0	
61	572	348	242		10	(110)
71	643	357	203		20	104
80	706	392	168		29	104
91	778	432	128		40	105
101	839	466	94		50	105
115	922	512	48		65	107
130	985	547	13			$K_2=105$
145	1.004	558	2	$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0304$		
155	1.008	560	0			
	$K_1=5,5 \cdot 10^{-5}$			$K_2=(3,19 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$		

TABLA XXIII

LAMINAS DE ESTEARATO

Desnivel 75 m . m       $t=33,6^{\circ}\text{C.}$       0,1062 gr.

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(a-x) 10^5$	$K_1 \cdot 10^6$	$(t-t_0)$	$K_2 \cdot 10^4$
0	0	0	539			
5	68	38	501	(76)		
10	151	84	455	84		
15	230	127	412	85		
20	307	171	368	86		
25	383	213	326	85		
30	454	252	287	$K_1=85$	0	
35	521	289	250		5	176
40	584	324	215		10	175
45	643	357	182		15	175
50	699	388	151		20	174
55	753	418	121		25	175
65	847	471	68		35	178
75	924	513	26			$K_2=176$
85	958	532	7	$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0303$		
95	968	538	1			
105	970	539	0			
	$K_1=8,5 \cdot 10^{-5}$				$K_2=(5,33 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	

TABLA XXIV  
LAMINAS DE ESTEARATO

Desnivel 75 m. m       $t=24,9^{\circ}\text{C.}$       0,1061 gr.

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>6</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>4</sup>
0	0	0	541			
5	56	31	510	62		
10	112	62	479	62		
15	169	94	447	63		
20	223	124	417	62		
25	279	155	386	62		
30	333	185	356	62		
35	387	215	326	61		
45	470	261	280	K <sub>1</sub> =62	0	
50	515	286	255		5	120
55	558	310	231		10	120
65	641	356	185		20	121
75	715	397	144		30	119
85	787	437	104		40	121
94	833	463	78		49	117
105	898	499	42			K <sub>2</sub> =120
115	940	522	19	3/2 . a <sup>2/3</sup> = 0,0298		
125	963	535	6			
135	974	541	0			
	K <sub>1</sub> =6,2 . 10 <sup>-5</sup>					K <sub>2</sub> =(3,58 ± 0,01) . 10 <sup>-4</sup>

TABLA XXV

LAMINAS DE ESTEARATO

Tiempos	Desnivel 75 m. m		t=27,6°C.		0,1062 gr.	
	G. 10 <sup>4</sup>	x. 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>6</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>4</sup>
0	0	0	539			
5	64	36	503	72		
11	128	71	468	65		
16	194	108	431	68		
21	257	143	396	68		
27	328	182	357	68		
30	375	208	331	K <sub>1</sub> =68	0	
35	429	238	301		5	122
40	479	266	273		10	120
45	530	294	245		15	121
50	577	321	218		20	122
56	632	351	188		26	121
60	667	371	168		30	121
70	747	415	124		40	120
80	821	456	83		50	120
91	895	497	42			K <sub>2</sub> =121
110	962	534	5	3/2 . a <sup>2/3</sup> = 0,0333		
125	971	539	0			
	K <sub>1</sub> =(6,7 ± 0,1) . 10 <sup>-5</sup>			K <sub>2</sub> =(4,03 ± 0,01) . 10 <sup>-4</sup>		

CUBOS DE ESTEARATO SODICO

Se operó con muestras consistentes en un solo cubo cuyas masas fueron del orden de 0,17 gramos.

El intervalo de variación de la temperatura estuvo comprendido entre 18,3 y 36,6°C.

El encogimiento que tuvo lugar durante la desecación produjo un efecto deformador mucho menor que en el caso de la gelatina o el agar-agar, de tal forma que apenas si se aprecia una ligera curvatura en las caras de los cubos, pudiendo observarse, sin embargo, una notable disminución de volumen. Los cubos, inicialmente blancos, experimentaron una ligera tonalidad amarillenta, endureciéndose en el transcurso del secado, si bien no tanto como los otros geles.

En las tablas de valores XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX y XXX, se indican los resultados obtenidos, siendo las gráficas correspondientes las representadas en las figuras 27, 28, 29, 30 y 31.

TABLA XXVI

CUBOS DE ESTEARATO

Desnivel 75 m . m       $t=36,6^{\circ}\text{C.}$       0,1728 gr.

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(a-x) 10^5$	$K_1 \cdot 10^6$	$(t-t_0)$	$K_2 \cdot 10^4$
0	0	0	859			
5	100	56	803	112		
10	204	113	746	113		
15	316	176	683	117		
21	438	243	616	116		
26	516	287	572	115		
30	614	341	518	114	0	
36	730	406	453	$K_1=115$	6	142
40	806	448	411		10	143
45	895	997	362		15	141
50	984	547	312		20	144
55	1.071	594	265		25	144
65	1.233	685	174		35	148
70	1.307	726	133		40	149
75	1.371	762	97		45	150
81	1.438	799	60		51	149
85	1.473	818	41			$K_2=146$
92	1.514	841	18	$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0449$		
105	1.546	859	0			
$K_1=(1,15 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$				$K_2=(6,56 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$		

TABLA XXVII

CUBOS DE ESTEARATO

Desnivel 75 m . m      t=25,7°C.      0,1719 gr.

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>7</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>4</sup>
0	0	0	858			
5	64	36	822	72		
10	130	72	786	72		
15	194	108	750	72		
20	258	143	715	72		
25	321	178	680	71		
30	384	213	645	71		
35	445	247	611	71		
40	505	281	577	70		
45	565	314	544	70		
50	623	346	512	<u>K<sub>1</sub>=71</u>	0	
55	680	378	480		5	84
60	736	409	449		10	84
70	846	470	388		20	85
80	951	528	330		30	85
90	1.052	584	274		40	85
100	1.148	638	220		50	86
115	1.285	714	144		65	88
130	1.413	785	73		80	91
145	1.491	828	30		95	90
161	1.535	853	5			<u>K<sub>2</sub>=86</u>
175	1.545	858	0	3/2 . a <sup>2/3</sup> = 0,0446		
	K <sub>1</sub> = 7,1 . 10 <sup>-5</sup>			K <sub>2</sub> = (3,84 ± 0,03) . 10 <sup>-4</sup>		

TABLA XXVIII

CUBOS DE ESTEARATO

Desnivel 75 m . m      t=29,2°C.      0,1727 gr.

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>5</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K . 10 <sup>4</sup>
0	0	0	860			
5	72	40	820	(80)		
10	153	85	777	85		
15	223	124	736	83		
20	299	166	694	83		
25	378	210	650	84		
30	454	252	608	84		
35	540	300	560	86		
40	603	335	525	K <sub>1</sub> =84	0	
45	675	375	485		5	104
50	736	409	451		10	96
55	808	449	411		15	101
60	873	485	375		20	101
65	943	524	336		25	103
70	1.008	560	300		30	104
80	1.129	627	233		40	105
90	1.249	694	166		50	107
100	1.353	747	113		60	107
110	1.422	790	70		70	106
120	1.480	822	38		80	103
130	1.519	844	16			K <sub>2</sub> =103
140	1.539	855	5	3/2 . a <sup>2/3</sup> = 0,0453		
150	1.548	860	0			
	K <sub>1</sub> =8,4 . 10 <sup>-5</sup>			K <sub>2</sub> =(4,67 ± 0,03) . 10 <sup>-4</sup>		

TABLA XXIX

CUBOS DE ESTEARATO

Desnivel 75 m. m      t=18,3°C.      0,1728 gr.

Tiempos	G. $\cdot 10^4$	x. $\cdot 10^5$	(a-x) $\cdot 10^5$	$K_1 \cdot 10^7$	(t-t <sub>0</sub> )	$K_2 \cdot 10^4$
0	0	0	861			
5	41	23	838	46		
10	81	45	816	45		
20	163	91	770	46		
30	240	133	728	44		
41	324	180	681	45		
50	393	218	643	44		
60	469	261	600	$K_1=45$		
70	543	302	559			
85	650	361	500		0	
95	720	400	461		10	53
105	791	439	422		20	54
115	859	477	384		30	57
125	926	514	347		40	54
135	994	552	309		50	55
145	1.061	589	272		60	56
160	1.160	644	217		75	57
175	1.254	697	164			$K_2=55$
191	1.345	747	114	$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0439$		
205	1.424	791	70			
220	1.489	827	34			
235	1.524	847	14			
.....	.....	.....	.....			
255	1.549	861	0			
	$K_1=4,5 \cdot 10^{-5}$			$K_2=(2,46 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$		



TABLA XXX  
CUBOS DE ESTEARATO

Desnivel 75 m. m       $t=32,9^{\circ}\text{C.}$       0,1728 gr.

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(a-x) \cdot 10^5$	$K_1 \cdot 10^7$	$(t-t_0)$	$K_2 \cdot 10^4$
0	0	0	872			
5	90	50	822	100		
10	184	102	770	102		
15	276	153	719	102		
20	368	204	668	102		
25	459	255	617	102		
31	563	313	559	101		
35	630	350	522	$K_1=102$	0	
40	712	396	476		5	120
50	873	485	387		15	121
61	1.042	579	293		26	123
70	1.176	653	219		35	126
81	1.326	737	135		46	129
91	1.441	801	71		56	131
100	1.517	843	29		65	131
110	1.558	866	6			$K_2=126$
116	1.570	872	0			
	$K_1=1,02 \cdot 10^{-4}$				$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0451$	
					$K_2=(5,68 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	

### INFLUENCIA DEL FACTOR DE SUPERFICIE SOBRE LA VELOCIDAD DE DESHIDRATACION

Con objeto de estudiar cuantitativamente el efecto del incremento de superficie, se realizaron una serie de experimentos, utilizando el método estático, de forma que la única variable entre las muestras sea la superficie.

Para ello se obtuvieron seis isoterma, dos para cada sustancia, operando a temperaturas ligeramente superiores a la del ambiente y siguiendo el procedimiento ya descrito.

Con el fin de obtener una variación sensible de la superficie de la muestra, se cortó en un solo cubo, comparando su velocidad de secado con la de otra muestra de igual forma y masa que se divide en ocho

cubitos iguales. De este forma, si L es la arista del cubo grande, la superficie total será  $6L^2$ ; mientras que en el segundo caso se tienen ocho cubos de arista  $L/2$  con una superficie total de  $12L^2$ .

Los resultados experimentales están consignados en las tablas de valores XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV y XXXVI, cuyas gráficas corresponden a las de las figuras números 32, 33 y 34.

TABLA XXXI  
 AGAR-AGAR (ESTATICO)

S=12 . l <sup>2</sup> t=18,0°C.      0,0384 gr. (8 cubos)						
Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>7</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>4</sup>
0	0	0	200			
5	43	24	176	48		
10	86	48	152	48		
15	129	72	128	48		
20	169	94	106	47	0	
26	213	118	82	K <sub>1</sub> =48	6	26
30	240	133	67		10	26
35	273	152	48		15	27
40	299	166	34		20	27
50	334	183	17		30	24
60	349	194	6			K <sub>2</sub> =26
70	358	199	1	3/2 . a <sup>2/3</sup> = 0,0156		
80	360	200	0			
	K <sub>1</sub> =4,8 . 10 <sup>-5</sup>			K <sub>2</sub> =4,06 . 10 <sup>-4</sup>		

TABLA XXXII

AGAR-AGAR (ESTATICO)

S=6. l<sup>2</sup>

t=18,0°C.

0,0384 gr. (1 cubo)

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>7</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>4</sup>
0	0	0	200			
10	44	24	176	24		
20	87	48	152	24		
30	126	70	130	23		
40	162	90	110	23	0	
50	192	109	91	K <sub>1</sub> =23,5	10	12
60	224	124	76		20	11
70	250	139	61		30	11
80	276	153	47		40	11
90	300	167	33		50	11
105	330	183	17		65	12
120	348	193	7			K <sub>2</sub> =11.3
135	356	198	2	3/2 . a <sup>2/3</sup> = 0,016		
150	360	200	0			
	K <sub>1</sub> =2,35 . 10 <sup>-5</sup>			K <sub>2</sub> =1,81 . 10 <sup>-4</sup>		

TABLA XXXIII

GELATINA (ESTATICO)

S=6.1<sup>2</sup>      t=18,5°C.      0,1100 gr. (1 cubo)

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>7</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>4</sup>
0	0	0	529			
15	92	51	478	34		
30	179	99	430	33		
40	238	132	397	33		
51	298	166	363	33		
61	353	196	333	32		
71	408	227	302	K <sub>1</sub> =33	0	
81	458	254	275		10	(60)
92	516	287	242		21	65
102	566	314	215		31	65
112	614	341	188		41	66
122	650	361	168		51	64
132	694	386	143		74	64
145	744	413	116		61	64
160	801	445	84		89	65
175	844	469	60		104	(63)
190	882	490	39			K <sub>2</sub> =65
205	910	506	23	3/2 . a <sup>2/3</sup> = 0,0313		
245	950	528	1			
260	953	529	0			
	K <sub>1</sub> =3,3 . 10 <sup>-5</sup>				K <sub>2</sub> =2,03 . 10 <sup>-4</sup>	

TABLA XXXIV

GELATINA (ESTATICO)

$S=12.1^2$

$t=18,5^{\circ}\text{C.}$

0,1092 gr. (8 cubos)

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(a-x) 10^5$	$K_1 \cdot 10^6$	$(t-t_0)$	$K_2 \cdot 10^3$
0	0	0	536			
5	68	38	498	(76)		
10	130	72	464	72		
16	198	110	426	69		
21	256	142	394	68		
26	311	173	363	67		
31	370	206	330	67		
36	422	234	302	$K_1=69$	0	
40	468	260	276		4	15
45	516	287	249		9	13
52	585	325	211		16	13
57	630	350	186		21	13
62	674	374	162		26	13
67	718	399	137		31	13
77	791	439	97		41	13
87	854	474	62		51	13
97	896	498	38		61	12
107	926	514	22			$K_2=13$
122	950	528	8	$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0313$		
137	961	534	2			
152	964	536	0			
	$K_1=6,9 \cdot 10^{-5}$				$K_2=4,07 \cdot 10^{-1}$	

TABLA XXXV

ESTEARATO (ESTATICO)

S=6 . l<sup>2</sup>

t=18,0°C.

0,0452 gr. (1 cubo)

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>7</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>4</sup>
0	0	0	224			
10	34	19	205	19		
15	50	28	196	19		
20	68	38	186	19		
25	85	47	177	19		
30	101	56	168	19		
35	117	65	159	19		
40	133	74	150	19		
50	170	92	132	K <sub>1</sub> =19		
60	194	108	116		0	
70	211	123	101		10	88
80	248	138	86		20	91
90	274	152	72		30	91
100	292	165	59		40	91
110	317	176	48		50	89
120	338	188	36		60	90
130	360	200	24		70	93
140	374	208	16		80	92
150	385	214	10		90	89
160	396	220	4	3/2 . a <sup>2/3</sup> = 0,0166		
170	400	222	2			K <sub>2</sub> =90
180	403	224	0			
	K <sub>1</sub> =1,9 . 10 <sup>-5</sup>				K <sub>2</sub> =1,49 . 10 <sup>-4</sup>	

TABLA XXXVI

ESTEARATO (ESTATICO)

S=12. l<sup>2</sup>      t=18,0°C.      0,0450 gr. (8 cubos)

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>7</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>4</sup>
0	0	0	223			
6	37	21	202	35		
10	69	38	185	38		
15	101	56	167	37		
20	133	74	149	37		
25	160	89	134	36	0	
30	188	104	119	K <sub>1</sub> =37	5	(152)
35	217	121	102		10	166
40	245	136	87		15	167
45	269	149	74		20	164
50	295	164	59		25	168
55	316	176	47		30	168
60	338	188	35		35	173
65	356	198	25		40	168
70	370	206	17		45	166
75	382	212	11			K <sub>2</sub> =167
80	393	218	5	3/2 . a <sup>2/3</sup> = 0,0182		
90	398	221	2			
100	401	223	0			
	K <sub>1</sub> =3,7 . 10 <sup>-3</sup>				K <sub>2</sub> =3,04 . 10 <sup>-4</sup>	

En los tres geles se observa que la constante de velocidad resulta ser aproximadamente el doble cuando la superficie se duplica, lo mismo en la primera que en la segunda fases.

INFLUENCIA DE LA FORMA GEOMETRICA DE LA MUESTRA

MAMPEL (17) en su teoría referente a las reacciones en sistemas heterogéneos sólido-gas, y admitiendo una velocidad constante de penetración de la interfase deduce, para una contracción regular, la siguiente ley cinética:

$$\frac{dx}{dt} = K (a-x)^{1/3}$$

GARZON (18) estudiando la cinética de deshidratación de hidratos salinos deduce teóricamente las siguientes ecuaciones cinéticas:

$$\text{ESFERAS: } \frac{dx}{dt} = K (a-x)^{2/3}$$

$$\text{CILINDROS: } \frac{dx}{dt} = K (a-x)^{1/2}$$

$$\text{LAMINAS: } \frac{dx}{dt} = K$$

En nuestros experimentos hasta el momento hemos encontrado que las ecuaciones cinéticas (1) y (2) para la primera y segunda fases respectivamente, eran aplicables tanto para láminas como para cubos. Con objeto de estudiar la cinética del proceso de secado para otras formas geométricas, creimos oportuno realizar algunas experiencias con esferas y cilindros.

Las esferas se consiguieron empleando el siguiente artificio: Se cerró a la llama del mechero un tubo de vidrio, soplando por el extremo opuesto con el fin de obtener un molde esférico. El resto del tubo se cortó con una lima obteniéndose de esta forma una esfera hueca provista de un pequeño orificio, por el cual se inyectó la disolución caliente, procurando expulsar previamente todo el aire contenido en el interior del molde. Una vez introducida la sustancia, se dejó enfriar durante cierto tiempo, al cabo del cual, el gel se endurece. Una vez ha quedado solidificado dentro del molde, se rompe éste cuidadosamente, extrayendo su contenido.

Los cilindros se lograron cortando un trozo del gel, empleando para ello un tubo hueco a modo de troquel.

Los datos referentes a las isotermas realizadas con estas nuevas formas geométricas, son las que se indican en las tablas de valores XXXVII, XXXVIII, XXXIX y XL, y corresponden a las figuras números 35, 36, 37 y 38.



TABLA XXXVII

ESFERA DE AGAR-AGAR

Desnivel 75 m. m       $t=21,9^{\circ}\text{C.}$       0,0614 gr.

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(a-x) \cdot 10^5$	$K_1 \cdot 10^7$	$(t-t_0)$	$K_2 \cdot 10^4$
0	0	0	339			
5	22	12	327	24		
10	48	27	312	27		
15	70	39	300	26		
20	94	52	287	26		
25	120	67	272	27		
30	142	79	260	26		
35	163	91	248	26		
40	185	103	236	$K_1=26$		
45	204	113	226		0	
55	246	137	202		10	770
65	288	160	179		20	775
75	328	182	157		30	773
85	366	203	136		40	783
95	403	224	115		50	774
105	436	242	97		60	768
115	467	259	80		70	779
125	498	277	62		81	774
136	527	293	46		95	771
150	560	311	28			$K_2=774$
165	586	326	13	$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,024$		
182	606	336	3			
187	611	339	0			
	$K_1=2,6 \cdot 10^{-3}$				$K_2=1,86 \cdot 10^{-4}$	

TABLA XXXVIII

CILINDRO DE AGAR-AGAR (ESTATICO)

$t = 24,9^{\circ}\text{C.}$        $0,04165 \text{ gr.}$

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(a-x) 10^5$	$K_1 \cdot 10^7$	$(t-t_0)$	$K_2 \cdot 10^4$
0	0	0	1.861			
5	300	167	1.694	334		
10	605	336	1.525	336		
15	895	497	1.364	331		
20	1.180	656	1.205	328		
25	1.440	800	1.061	320		
30	1.705	947	914	316	0	
35	1.955	1.086	775	$K_1=329$	5	208
41	2.215	1.231	630		11	209
45	2.385	1.325	536		15	206
50	2.585	1.436	425		20	204
55	2.765	1.536	325		25	202
60	2.925	1.625	236		30	200
65	3.075	1.708	153		35	200
70	3.195	1.775	86		40	199
75	3.280	1.822	39		45	196
80	3.325	1.847	14		50	196
85	3.345	1.858	3			$K_2=202$
90	3.350	1.861	0	$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0160$		
	$K_1=3,29 \cdot 10^{-5}$				$K_2=3,23 \cdot 10^{-1}$	

TABLA XXXIX  
CILINDRO DE GELATINA (ESTATICO)

$t=21,3^{\circ}\text{C.}$        $0,0573 \text{ gr.}$

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(a-x) 10^5$	$K_1 \cdot 10^6$	$(t-t_0)$	$K_2 \cdot 10^4$
0	0	0	283			
5	29	16	297	(32)		
10	57	32	251	32		
15	85	47	236	32		
20	114	63	220	31		
25	142	79	204	32		
30	170	94	189	32		
35	196	108	175	31		
40	224	124	159	31	0	
50	272	151	132	$K_1=32$	10	12
60	316	176	108		20	11
70	356	198	86		30	11
80	392	218	66		40	11
90	426	237	48		50	11
100	452	251	32		60	11
110	474	263	20		70	11
125	494	274	9		85	10
140	504	280	3			$K_2=11$
155	506	283	0			
	$K_1=3,2 \cdot 10^{-6}$			$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0204$		$K_2=2,2 \cdot 10^{-4}$



TABLA XL

## ESFERA DE ESTEARATO (DINAMICO)

Desnivel 75 m . m  $t=36,0^{\circ}\text{C}.$ 

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(a-x) 10^5$	$K_1 \cdot 10^6$	$(t-t_0)$	$K_2 \cdot 10^4$
0	0	0	925			
10	169	94	831	94		
20	350	194	731	97		
30	518	288	637	96		
40	670	372	533	93		
50	815	453	472	$K_1=95$	0	
60	939	521	404		10	98
70	1.060	589	336		20	102
81	1.179	655	270		31	100
90	1.273	707	218		40	101
100	1.363	757	168		50	100
120	1.517	843	82		70	98
130	1.575	875	50		80	97
140	1.612	896	29			$K_2=99$
150	1.643	913	12	$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,041$		
160	1.661	923	2			
170	1.665	925	0			
	$K_1=9,5 \cdot 10^{-5}$				$K_2=4,06 \cdot 10^{-4}$	

Podemos comprobar, por tanto, que las ecuaciones cinéticas (1) y (2) ya citadas, satisfacen con una excelente aproximación a los datos experimentales, lo cual pone de manifiesto que el orden de reacción para este proceso es independiente de la forma geométrica de la muestra.

## MEDIDA DEL FLUJO DE AIRE

Como ya se dijo al describir la técnica experimental, el flujo de aire se mantuvo constante manipulando la llave del frasco regulador de la presión, procurando que el desnivel del aceite de parafina contenido en las dos ramas del magistral permaneciese estacionario.

En los datos referentes a las distintas isoterms realizadas según el método dinámico se indica el desnivel del magistral expresado en milímetros. Con objeto de conocer el flujo de aire a que está sometida

la muestra durante la desecación, se estudió la relación entre dicho desnivel y el flujo de aire.

El dispositivo empleado a tal efecto es el representado en la figura núm. 39 y consta de las siguientes partes:

1.<sup>a</sup>) Un generador de aire, constituido por un ventilador eléctrico.

2.<sup>a</sup>) Un magistral con aceite de parafina en sus ramas.

3.<sup>a</sup>) Una bureta de gases cuya parte inferior se introdujo en un recipiente conteniendo agua.

La técnica consiste en hacer pasar una corriente procedente del ventilador, regulando su intensidad mediante una llave situada a la entrada del magistral, con lo cual, se logra un desnivel constante en las ramas de éste. El aire que llega a la bureta burbujea a través de la columna de agua previamente equilibrada mediante succión con la bomba de vacío; de esta forma el nivel del agua desciende a medida que pasa el aire, y nos es posible conocer el volumen desalojado en un cierto intervalo de tiempo.

Los resultados obtenidos están consignados en la tabla de valores XLI en la que  $D$  representa los desniveles expresados en milímetros,  $t$  los tiempos en segundos,  $G$  el gasto de aire en  $\text{cm}^3/\text{seg.}$  y, finalmente, la raíz cuadrada del desnivel. La gráfica de la figura núm. 40 representa la variación del desnivel con el tiempo, mostrando la curva una forma de parábola al igual que la núm. 41, que representa la variación del gasto en función del desnivel. Asimismo, se han representado en la gráfica de la figura núm. 42 los valores de  $G$  frente a la raíz cuadrada de  $D$ , obteniéndose una variación de tipo lineal.

TABLA XLI

Desnivel milímetros	Tiempos	Gasto	$\sqrt{D}$
160	62	10,4	12,6
62	133	4,9	7,9
95	91	7,1	9,7
107	82	7,9	10,3
45	173	3,8	6,7
105	85	7,7	10,2
135	69	9,4	11,6
85	98	6,6	9,2
55	142	4,6	7,4
66	123	5,3	8,1
35	214	3,0	5,9

Volumen desalojado = 650  $\text{cm}^3$ .

INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE FLUJO DE AIRE  
SOBRE LA VELOCIDAD DE DESHIDRATACION

Con objeto de estudiar la influencia de la velocidad de deshidratación, se realizaron una serie de experimentos con un gel de agar-agar variando únicamente el desnivel del magistral. A este fin se tomaron masas del orden de 0,13 gramos cortadas en cuatro cubitos iguales, operando a la temperatura de 30,0 °C. En las cinco isoterms realizadas se varió el desnivel en un intervalo comprendido entre 30 y 150 milímetros. Los resultados experimentales están consignados en las tablas de valores XLII, XLIII, XLIV, XLV y XLVI y sus correspondientes gráficas son las representadas en las figuras números 43, 44 y 45.

También se representaron para ambas fases los valores de las constantes de velocidad  $K$  en función del gasto  $G$  obteniéndose las gráficas de las figuras números 46, 47, 48 y 49. Igualmente se representaron los valores de  $\log K$  frente a  $\log G$  en las gráficas de las figuras números 46, 47, 48 y 49 ya citados, pudiendo apreciarse una dependencia lineal entre  $\log K$  y  $\log G$ .

Los resultados obtenidos a partir de los datos experimentales están consignados en la tabla XLVII.

De los resultados obtenidos, según los datos que a continuación se incluyen, se deduce que la variación de  $K$  en función del gasto puede representarse matemáticamente por una ecuación cuya forma es:  $K = A.G^n$ , en la cual  $A$  y  $n$  son dos constantes.

Los valores de dichas constantes se calcularon por el método de los cuadrados mínimos y resultaron ser para la primera fase  $n = 0,36$  y  $A = \dots 4,4$ , y para la segunda  $n = 0,26$  y  $A = \dots 3,3$ .

TABLA XLII

Tiempos	Desnivel 30 m . m			t=30,0°C.		
	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>6</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>4</sup>
0	0	0	732			
5	70	39	693	(78)		
10	143	79	653	(79)		
15	223	124	608	83		
20	300	167	565	84		
25	378	210	522	84		
30	457	254	478	85		
35	533	296	436	85		
40	610	339	393	85		

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>6</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>3</sup>
45	685	381	351	85		
50	757	421	311	84		
55	829	461	271	K <sub>1</sub> =84	0	
60	895	497	235		5	182
65	961	534	198		10	189
70	1.029	572	160		15	197
76	1.104	613	119		21	201
80	1.152	640	92		25	205
85	1.201	667	65		30	205
90	1.249	694	38			K <sub>2</sub> =197
96	1.288	716	16	3/2 . a <sup>2/3</sup> = 0,0292		
100	1.309	727	5			
105	1.317	732	0			
	K <sub>1</sub> =8,4 . 10 <sup>-5</sup>			K <sub>2</sub> =5,75 . 10 <sup>-4</sup>		

TABLA XLIII

Desnivel 128 m . m t=30,0°C.

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>6</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>4</sup>
0	0	0	692			
5	124	69	623	138		
10	240	133	559	133		
15	362	201	491	134		
20	476	264	428	134		
25	591	328	364	132		
31	711	395	297	131	0	
36	816	453	239	K <sub>1</sub> =134	5	270
40	887	493	199		9	260
45	980	544	148		14	266
50	1.056	581	111		19	253
55	1.131	628	64		24	267
60	1.187	659	33			K <sub>2</sub> =263
65	1.229	683	9	3/2 . a = 0,0310		
70	1.240	689	3			
75	1.246	692	0			
	K <sub>1</sub> =1,34 . 10 <sup>-4</sup>			3/2 . a <sup>2/3</sup> = 0,0310		

TABLA XLIV

Desnivel 56 m . m  $t=30,0^{\circ}\text{C}.$

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(a-x) \cdot 10^5$	$K_1 \cdot 10^6$	$(t-t_0)$	$K_2 \cdot 10^4$
0	0	0	706			
6	93	52	654	(87)		
11	193	107	599	(97)		
15	270	150	556	100		
20	372	207	499	104		
25	465	258	448	103		
30	562	312	394	104		
36	666	370	336	102	0	
40	739	411	295	$K_1=103$	4	208
45	818	454	252		9	194
50	902	501	205		14	200
55	971	539	167		19	201
61	1.061	589	117		25	202
65	1.111	617	89		29	203
70	1.169	649	57		34	204
75	1.204	669	37			$K_2=202$
80	1.244	691	15	$3/2 \cdot a^2/b^2 = 0,337$		
85	1.262	701	5			
90	1.270	706	0			
	$K_1=1,03 \cdot 10^{-4}$				$K_2=6,81 \cdot 10^{-4}$	



TABLA XLV

Desnivel 150 m . m  $t=30,0^{\circ}\text{C}.$

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(a-x) \cdot 10^5$	$K_1 \cdot 10^6$	$(t-t_0)$	$K_2 \cdot 10^4$
0	0	0	666			
5	125	69	597	139		
10	251	139	527	139		
15	377	209	457	139		
21	518	288	378	137		
25	608	338	328	$K_2=139$	0	
30	714	397	269		5	248
36	835	464	202		11	252
40	911	506	160		15	253
45	997	598	78		20	256
50	1.077	598	78		25	246
55	1.137	632	34			$K_2=251$
60	1.176	653	13	$3/2 \cdot a^{2/3} = 0,0331$		
65	1.193	663	3			
70	1.200	666	0			
	$K_1=1,39 \cdot 10^{-4}$					$K_2=8,31 \cdot 10^{-4}$

TABLA XLVI

Desnivel 90 m . m  $t=30,0^{\circ}\text{C}$ .

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	(a-x) 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>6</sup>	(t-t <sub>0</sub> )	K <sub>2</sub> . 10 <sup>4</sup>
0	0	0	651			
5	103	57	594	114		
10	217	121	530	121		
15	328	182	469	121		
20	437	243	408	122		
25	543	302	349	121		
30	644	358	293	119	0	
35	739	411	240	K <sub>1</sub> =120	5	250
40	826	459	192		10	246
45	909	505	146		15	248
50	983	546	105		20	248
55	1.048	582	69		25	248
61	1.102	612	39		31	238
66	1.145	636	15			K <sub>2</sub> =246
70	1.161	645	6	3/2 . n <sup>2</sup> /v <sup>2</sup> = 0,0307		
75	1.172	651	0			
	K <sub>1</sub> =1,20 . 10 <sup>-4</sup>				K <sub>2</sub> =7,55 . 10 <sup>-4</sup>	

TABLA XLVII

Desnivel	K <sub>2</sub> . 10 <sup>5</sup>	log K <sub>2</sub>	G	log G
30	8,4	-4,08	2,4	0,38
56	10,3	-3,99	4,6	0,66
90	12,0	-3,92	6,9	0,84
128	13,4	-3,87	8,9	0,95
150	13,9	-3,86	9,9	1,00
		log K <sub>1</sub> = 0,36 log G-4,4		
Desnivel	K <sub>1</sub> . 10 <sup>5</sup>	log K <sub>1</sub>	G	log G
30	57,5	-3,24	2,4	0,38
56	68,1	-3,17	4,6	0,66
90	75,5	-3,12	6,9	0,84
128	81,5	-3,09	8,9	0,95
150	83,1	-3,08	9,9	1,00
		log K <sub>2</sub> = 0,26 log G-3,3		
		K = A G <sup>n</sup>		

DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD POR  
UNIDAD DE SUPERFICIE DURANTE LA PRIMERA FASE  
DE SEGADO

Con objeto de tener una base experimental que nos permitiese establecer comparaciones acerca de la estructura de los distintos geles, se llevó a cabo el estudio relativo a la desecación de láminas de superficie conocida.

En las tablas de valores XLVIII, XLIX, L, LI, LII y LIII están consignados los resultados obtenidos, los cuales han sido representados gráficamente en la figura núm. 49 (bis) y 50. La gráfica superior corresponde a los resultados obtenidos por el método dinámico y la inferior al estático. En ellas  $x$  representa el número de moles de agua eliminados en los distintos tiempos.

La tabla LIV representa los valores de las constantes de velocidad por unidad de superficie expresados en la unidades moles . minuto<sup>-1</sup> . mm<sup>-2</sup>, obtenidos según ambas técnicas.

TABLA XLVIII  
AGAR-AGAR (ESTATICO)

$t=20,0^{\circ}\text{C.}$  superficie total 800 mm<sup>2</sup>

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>6</sup>
5	113	63	126
15	340	189	126
25	560	311	124
35	750	417	119
			K <sub>1</sub> =124

K<sub>1</sub>=1,24 . 10<sup>-1</sup>

TABLA XLIX  
ESTEARATO (ESTATICO)

$t=20,0^{\circ}\text{C.}$  superficie total 800 mm<sup>2</sup>

Tiempos	G . 10 <sup>4</sup>	x . 10 <sup>5</sup>	K <sub>1</sub> . 10 <sup>6</sup>
5	85	47	94
10	175	97	97
15	258	143	95
20	345	192	96
25	429	238	95
			K <sub>1</sub> =95

K<sub>1</sub>=9,5 . 10<sup>-5</sup>

TABLA L  
GELATINA (ESTATICO)

$t=20,0^{\circ}\text{C.}$       superficie total  $880 \text{ mm}^2$

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$K_1 \cdot 10^6$
5	136	76	152
10	274	152	152
15	412	229	153
20	548	304	152
25	685	381	152
			$K_1=152$
$K_1=1,52 \cdot 10^{-4}$			

TABLA LI  
GELATINA (DINAMICO)

Desnivel  $80 \text{ m.m}$        $t=21,9^{\circ}\text{C.}$       superficie total  $840 \text{ mm}^2$

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$K_1 \cdot 10^6$
5	134	74	(148)
10	274	152	152
15	417	232	155
20	550	306	153
25	683	379	152
35	951	528	151
			$K_1=153$
$K_1=1,53 \cdot 10^{-4}$			

TABLA LII  
AGAR-AGAR (DINAMICO)

Desnivel  $80 \text{ m.m}$        $t=21,9^{\circ}\text{C.}$       superficie total  $800 \text{ mm}^2$

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$K_1 \cdot 10^6$
5	117	65	130
10	244	136	136
15	369	205	137
20	493	274	137
25	610	338	135
			$K_1=135$
$K_1=1,35 \cdot 10^{-4}$			

TABLA LIII  
ESTEARATO (DINAMICO)

Desnivel 80 m. m       $t=21,9^{\circ}\text{C.}$       superficie total 800 mm<sup>2</sup>

Tiempos	$G \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$K_1 \cdot 10^6$
5	90	50	100
10	178	99	99
15	270	150	100
30	540	300	100
			$K_1=100$
	$K_1=1,00 \cdot 10^{-4}$		

TABLA LIV

Sustancias	Estático	Dinámico
GELATINA	$1,75 \cdot 10^{-7}$	$1,82 \cdot 10^{-7}$
AGAR-AGAR	$1,55 \cdot 10^{-7}$	$1,69 \cdot 10^{-7}$
ESTEARATO	$1,19 \cdot 10^{-7}$	$1,25 \cdot 10^{-7}$

Las relaciones entre las constantes de velocidad por unidad de superficie en dinámico y estático respectivamente son: Para la gelatina 1,04, para el agar-agar 1,09 y para el estearato sódico 1,05. Como puede observarse dicha relación se mantiene constante.

### OBTENCION DE LAS MICROFOTOGRAFIAS

Con el fin de poder observar los cambios de forma geométrica que tienen lugar durante la deshidratación, se obtuvieron una serie de fotografías al microscopio empleando para ello un gel de gelatina, dado que en dicha sustancia el fenómeno de la contracción tiene lugar con mayor intensidad.

Debido a la pequeña profundidad de campo del objetivo de la cámara utilizada y al gran aumento del microscopio, fue preciso construir un cubo de dimensiones muy reducidas, lo cual resultó ser bastante laborioso. Asimismo fue preciso eliminar en lo posible los reflejos producidos al incidir la luz sobre las caras del cubo, lo cual se consigue en su mayor parte, utilizando un espejo cóncavo capaz de concentrar el haz luminoso.

Para que el secado fuese uniforme y afectase por igual a todas las caras del cubo, se mantuvo éste en el aire atravesándolo con un finísimo capilar de vidrio cuyo extremo se sujetó en un soporte.

Las fotografías fueron obtenidas a intervalos de dos minutos, con un tiempo de exposición de 4 segundos. En ellas se aprecian claramente los cambios de forma experimentados por la muestra durante la deshidratación, así como la gran disminución de volumen que acompaña al proceso, por efecto de la contracción.

En las siete primeras fotografías se observa un abombamiento de las caras y una curvatura de las aristas del cubo, seguido de un retroceso hacia la forma geométrica inicial, a partir de cuyo instante comienzan a curvarse éstas hacia adentro dando lugar a una concavidad que progresa hasta la total deshidratación. Es preciso señalar que parte de la gelatina queda adherida al capilar, lo cual impide que la contracción sea completamente regular.

## COMPARACION DE RESULTADOS

Como ya se dijo anteriormente, las ecuaciones cinéticas (1) y (2) se corresponden con gran concordancia con los datos experimentales obtenidos para la primera y segunda fases respectivamente, en el proceso de secado de los geles estudiados.

A mayor abundamiento se comparan a continuación dichos datos experimentales con los valores teóricos previstos por las ecuaciones propuestas.

Las isotermas que se comparan han sido tomadas al azar, y corresponden a los experimentos de las tablas V, XXVII, XVIII, XI y IX.

Se intentó representar ambas curvas (teórica y experimental) en unos mismos ejes, pero debido a la gran concordancia de valores nos hemos visto obligados a representar alternativamente valores experimentales y teóricos, ya que de no ser así resultaría casi imposible distinguir unos de otros.

En las gráficas de las figuras números 51, 52, 53, 54 y 55 están representados dichos valores. Los puntos en blanco corresponden a los valores experimentales y los negros a los teóricos.

## INTERPRETACION TEORICA DE LOS RESULTADOS Y DISCUSIONES DE LOS MISMOS

A la vista de los resultados obtenidos experimentalmente vamos a proceder a la interpretación teórica de los mismos, con objeto de intentar una justificación de los hechos observados.

Como ya se ha indicado anteriormente, todas las curvas obtenidas presentan el mismo hábito, apreciándose claramente en ellas las siguientes partes:

1.<sup>a</sup>) Una porción rectilínea durante la cual la velocidad de deshidratación es prácticamente invariable.

2.<sup>a</sup>) Un tramo curvilíneo en el que dicha velocidad decrece continuamente.

3.<sup>a</sup>) Una pequeña porción terminal de tendencia asintótica respecto al eje de abscisas.

Esta última parte del proceso, representa sólo una pequeña fracción del contenido total de agua. Según hemos visto en la bibliografía consultada, la cantidad de agua que se encuentra químicamente unida en los geles representa un pequeño porcentaje del contenido total; por otra parte, el hecho de que dicha agua sea eliminada en último término comprueba que se trata de agua unida más fuertemente.

Resulta, pues, bastante razonable suponer que la porción final de las curvas, debe corresponder a la pérdida del agua de hidratación.

Puesto que el objetivo de nuestra investigación es el de estudiar la cinética de lo que podríamos denominar "secado físico", hemos prescindido del estudio de esta tercera fase, que, por otra parte, exigiría el uso de técnicas distintas a las empleadas por nosotros.

## JUSTIFICACION TEORICA DE LAS ECUACIONES CINETICAS (1) Y (2)

Las ecuaciones cinéticas propuestas por otros autores ya citados, no satisfacen los resultados experimentales obtenidos por nosotros.

Así, MAGNAN DE BORNIER y G. BENEZECH (1) consideran que dicho proceso tiene lugar según una reacción de primer orden. Las curvas que representan la cantidad de agua eliminada en función del tiempo son de una forma parecida a las correspondientes a nuestros experimentos, aunque el tramo rectilíneo parece más prolongado. La interpretación de los resultados se hace de acuerdo a una ecuación cinética de primer orden, caracterizada por dos constantes.

Como según nuestros resultados,  $x$  (moles de agua eliminados) es función lineal del tiempo, evidentemente no puede tratarse de una ecuación cinética de dicho orden. Por otra parte, tal ecuación no satisface nuestros datos. De todas formas, es preciso señalar que las condiciones experimentales de los autores citados son distintas de las nuestras.

E. N. OVCHINIKOV y S. M. BUBUR (2) operando bajo unas condiciones experimentales bastante similares a las nuestras, estudiaron la cinética de secado de geles en forma de esferas estableciendo una ecuación empírica que aplicada a nuestros datos hace que se obtengan unas gráficas semejantes a las que aparecen en dicho trabajo, pudiendo observarse claramente que la ecuación propuesta solamente es válida para el comienzo del secado, lo cual ya es reconocido por dichos investigadores.

En la teoría general del secado de sólidos (19), se afirma que durante el período de velocidad constante, ésta es independiente de la naturaleza del sólido, ya que a dicho período corresponde la evaporación del agua libre existente en la superficie de la muestra.

Si se admite que los geles ricos en agua poseen una estructura esponjosa, en la que la mayor parte del líquido se encuentra llenando los huecos existentes en el esqueleto rígido constituido por micelas altamente solvatadas (las cuales merced a su carga eléctrica se rodean de dipolos de agua), resulta evidente que la superficie efectiva de agua en contacto con la atmósfera exterior dependerá del tamaño y número de micelas por unidad de superficie. Esto justifica que la superficie total de agua expuesta a la evaporación varíe de unos geles a otros, ya que se trata de distintas estructuras; de esta forma se explica el hecho comprobado por nosotros de que la velocidad de secado por unidad de superficie sea función de la naturaleza del gel.

Por otra parte, la cantidad de agua eliminada durante el período de velocidad constante, es demasiado grande para que se trate solamente de agua libre superficial. Por esta razón, creemos más oportuno suponer que a dicho período corresponde la pérdida del agua contenida en los huecos formados entre las micelas.

Así pues, a medida que el agua abandona el gel, dichas micelas se aproximan entre sí, comenzando entonces a formarse unos intersticios cada vez más pequeños que de hecho constituyen capilares incipientes, los cuales van perdiendo el agua a medida que progresa la deshidratación.

En la figura número 56 está representada la forma en que tiene lugar la formación de capilares por efecto de la aproximación de las micelas.

Durante el período de velocidad constante (primera fase de la deshidratación), las micelas se encuentran todavía suficientemente distanciadas, y aunque comiencen a aproximarse paulatinamente, el ángulo de contacto formado por la interfase aire-agua, es demasiado grande para la mayoría de los huecos, teniendo la evaporación lugar de manera análoga a como sucedería en una superficie plana, es decir, con velocidad constante.

Así pues, si llamamos  $dx$  al número de moléculas de agua que abandonan el gel en un intervalo  $dt$ , se puede escribir:

$$\frac{dx}{dt} = K,$$

ecuación cinética de orden cero en la cual la velocidad de deshidratación es independiente del contenido total de agua.



Debe observarse que si se opera a temperaturas elevadas, se obtienen para los primeros puntos valores ligeramente inferiores a los demás, lo cual es debido a un período de calentamiento de la muestra (20), durante el cual su temperatura es todavía inferior a la del termostato. Este período, generalmente poco importante, se pone en evidencia cuando se realizan los experimentos a temperaturas próximas a la del ambiente, ya que en tales circunstancias dicho período no aparece.

A continuación del período de velocidad constante, comienza el de velocidad decreciente sin que exista un límite bien definido entre ambos. Esto ocurre cuando las micelas se han aproximado suficientemente como para formarse entre ellas los capilares propiamente dichos.

A medida que el agua abandona los capilares, el volumen de éstos disminuye progresivamente a la vez que el agua sigue llenando por completo los intersticios. De una manera formal, esto puede equipararse a un flujo continuo del agua a través de los capilares, cuyo radio y longitud decrecen continuamente.

Si admitimos que la velocidad de deshidratación es proporcional a la velocidad con que el agua fluye a través de los poros, podremos escribir:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 v \quad (3)$$

Para el flujo del agua en un capilar de radio  $r$  y longitud  $l$ , considerado en régimen laminar, el gasto viene dado por la ley de POISEUILLE:

$$G = \frac{\Delta P \tau r^4}{8 \eta l}$$

siendo  $\Delta P$  el incremento de presión entre el centro del capilar y sus extremos, y  $\eta$  la viscosidad del agua.

Teniendo en cuenta el gradiente de velocidades que existe en el interior del líquido que se desplaza a lo largo de un tubo capilar, es preciso considerar una velocidad media  $v$  cuyo gasto sea equivalente al dado por la ley de POISEUILLE, es decir:

$$G = v^2 v$$

Igualando las expresiones últimas resulta:

$$v = \frac{\Delta P}{8 \eta} \frac{r^2}{l} \quad (4)$$

Teniendo en cuenta que la longitud y el radio decrecen continuamente, y que ambas dimensiones son proporcionales entre sí en todo momento, ya que la contracción del gel es tridimensional, se tiene que:

$$l = K_2 r \quad (5)$$

valor que sustituido en la (4) da lugar a:

$$v = \frac{\Delta P}{8 \eta} \frac{r}{K_2} \quad (6)$$

Consideremos ahora que en el instante  $t=0$  (contado a partir del final del primer período) existen  $n$  capilares de longitud y radio respectivamente  $l_0$  y  $r_0$ ; la masa de agua contenida en ellos inicialmente será:

$$a = n r^2 l_0 \pi \rho$$

siendo  $\rho$  la densidad del agua.

Llamando  $x$  a la masa de agua eliminada en el tiempo  $t$ , la que permanece en el gel al cabo de dicho tiempo será:

$$a - x = n \pi r^2 l \rho$$

siendo  $r$  y  $l$  el radio y longitud de los capilares en dicho instante.

Según la ecuación (5) podemos escribir:

$$a - x = n \pi K_2 \rho t^3$$

y por tanto

$$r = \frac{(a - x)^{1/3}}{\sqrt[3]{n \pi K_2 \rho}} \quad (7)$$

Finalmente, combinando esta última con las ecuaciones (3) y (6) se tiene:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_1 \Delta P}{8 \eta \sqrt[3]{n \pi K_2^4 \rho}} (a - x)^{1/3},$$

Dado que los términos que constituyen esta fracción son constantes para cada temperatura, podemos reunirlos en una sola constante  $K$ , con lo cual resulta:

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x)^{1/3}$$

ecuación cinética de orden fraccionario y exponente  $1/3$ .

El análisis dimensional de dicha ecuación da:

$[K_1] = ML^{-1}$	$[dx/dt] = MT^{-1}$
$[\Delta P] = ML^{-1}T^{-2}$	$[(a-x)^{1/3}] = M^{1/3}$
$[\eta] = ML^{-1}T^{-1}$	$[K] = M^{2/3}T^{-1}$
$[K_2] = \text{adimensional}$	$[\rho^{1/3}] = M^{1/3}L^{-1}$

Las dimensiones de  $K$  resultan  $M^{2/3}T^{-1}$  con lo que las del producto  $K (a-x)^{1/3}$  son  $MT^{-1}$ , tal como corresponde a una velocidad de deshidratación, quedando así demostrado que la ecuación propuesta es homogénea.

También podemos llegar a la misma ecuación cinética por otro camino.

Se basa en el hecho de que cuando el agua forma en los capilares un menisco cóncavo, la curvatura de éste origina una disminución de la presión de vapor en dicha superficie, siendo esta disminución tanto mayor cuanto menor es el radio capilar.

Si se admite que la velocidad de evaporación es directamente proporcional a la superficie de los capilares y a la diferencia entre la presión de vapor máxima a la temperatura de experimento  $P_0$  y la que existe en la superficie del menisco  $P_1$ , se puede escribir:

$$a \frac{dx}{dt} = K_3 r^2 (P_0 - P_1) \quad (8)$$

Esta ecuación es análoga a la que representa la velocidad de evapora- ción con la que aparece en la bibliografía (22), deducida a partir de las leyes de difusión molecular, cuya expresión matemática es:

$$-\frac{dm}{dt} = Kg \ 4 \ \pi \ r^2 \ (Y_i - Y)$$

en la cual  $-dm/dt$  representa la velocidad instantánea de evaporación,  $Kg$  un coeficiente de transferencia de masa,  $r$  el radio de la gota,  $Y_i$  la fracción molar del líquido que se evapora en la interfase, a  $Y$  la fracción molar del mismo a una gran distancia. Sustituyendo las fracciones mo- lares por los cocientes entre las respectivas presiones parciales y la presión total  $P$ , dicha ecuación puede escribirse de la siguiente forma:

$$\frac{dm}{dt} = Kg \frac{4 \ \pi \ r^2}{P} (P_0 - P_1)$$

siendo por tanto idéntica a la (8).

La fórmula de KELVIN (utilizada por ANDERSON) (13), es:

$$r = \frac{2 \ T \ S_0}{\rho} \frac{1}{P_0 \ \text{Ln} \ \frac{P_0}{P_1}}$$

siendo  $T$  la tensión superficial del líquido,  $S_0$  la densidad del vapor en una superficie plana, y  $\rho$  la densidad del agua. Para valores de  $P_0$  próximos a los de  $P_1$  se puede considerar:

$$P_0 - P_1 = K_4 \ \text{Ln} \ \frac{P_0}{P_1} \quad (10)$$

En virtud de las ecuaciones (7), (8) y (9), se tiene:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_3 \ K_4 \ 2 \ T \ S_0}{P_0^3 \sqrt{n} \ \pi \ K_2 \ \rho^4} \ (a-x)^{1/2}$$

Tal como se ha hecho en el razonamiento anterior, toda la fracción puede sustituirse por una sola constante  $K'$ , resultando:

$$\frac{dx}{dt} = K' (a - x)^{1/3}$$

Para un análisis dimensional de la ecuación, es suficiente probar que las dimensiones de  $K'$  son las mismas que las de  $K$ .

$$[K_3] = L^{-1}T$$

$$[T] = MT^{-2}$$

$$[K_4] = ML^{-1}T^{-2}$$

$$[P_0] = ML^{-3}T^{-2}$$

$$[K_2] = \text{adimensional}$$

$$[S_0] = ML^{-3}$$

$$[\rho^{4/3}] = M^{4/3}L^{-4}$$

Las dimensiones de  $K'$  resultan ser  $M^{2/3}T^{-1}$ , iguales por tanto a las de  $K$ .

La forma integrada de la ecuación que acabamos de deducir, coincide con la que aparece en la bibliografía (25), deducida a partir de las ecuaciones de difusión, si bien en aquella el exponente no queda determinado.

## MECANISMO DE LA CONTRACCION DE LOS CUBOS

Durante el secado de los geles en forma de cubos se observaron una serie de fenómenos curiosos, los cuales han sido estudiados con más detalle mediante la obtención de fotografías al microscopio, así como las observaciones directas utilizando cubos de mayor tamaño.

Los cambios de forma observados están esquematizados en la figura número 57, apreciándose las siguientes transformaciones: Inicialmente los cubos evolucionan hacia una geometría esférica producida por el achalamiento de los vértices y curvatura de las aristas, lo cual ocurre durante el primer período. Seguidamente se produce un retroceso hacia la forma primitiva, con lo que sus caras, cuyas superficies planas se habían abombado, comienzan a contraerse hacia el centro del cubo, llegando casi a reproducirse la forma inicial, resultando otro cubo de menor volumen. Dicha contracción sigue progresando en el mismo sentido, de tal forma que, las superficies de las caras adquieren una curvatura cóncava cada vez mayor a la vez que las aristas se doblan hacia adentro por su parte central, con lo cual quedan los vértices emergentes. Este efecto se produce cada vez con mayor intensidad, por lo que la disminución total de volumen, es muy intensa.

De acuerdo con el proceso de aproximación de micelas que ya hemos citado, podemos explicar el mecanismo de la contracción, de la siguiente forma: Inicialmente, todas las micelas se encuentran más o

menos equidistantes entre sí, pero a medida que se va evaporando el agua dichas micelas comienzan a aproximarse. La evaporación del agua tendrá lugar preferentemente en las aristas, y más intensamente en los vértices, ya que a éstos aflora un mayor número de capilares cortos, en los cuales se eliminará más rápidamente el agua; en consecuencia, la aproximación de micelas será más intensa en dichas regiones, produciendo el achatamiento inicial de los vértices y el consiguiente abombamiento del cubo.

Durante este primer periodo, la velocidad de secado permanece constante, pues si bien los capilares próximos a los vértices se van cerrando, existen todavía otros muchos de longitud superior en los cuales la contracción es menos intensa. Una vez eliminada el agua en los vértices y aristas, estas zonas quedarán endurecidas y la aproximación de micelas progresará en dirección al centro de las caras. En consecuencia, el abombamiento del cubo comenzará a ser cada vez menor hasta llegar a un estado intermedio, en el cual sus caras habrán recuperado la superficie plana inicial. A partir de este instante la evaporación tendrá lugar preferentemente en las caras, de tal forma que la aproximación de micelas será radial y dirigida hacia el centro, motivando el hundimiento de las caras que da lugar a la evolución geométrica final ya indicada (efecto diábolo).

El mecanismo que acabamos de explicar está representado en la figura número 58. Debe señalarse que la contracción es más notable en la gelatina que en el agar-agar, y en ésta a su vez mayor que en el estearato sódico, lo cual no es extraño dado que las características estructurales pueden ser bastante diferentes en cuanto a la forma de las micelas se refiere.

Según las observaciones de Ostrikov (14) y (15), las fuerzas de contracción capilar son de pequeña intensidad durante el primer período, es decir, al comienzo del secado, aumentan a continuación y, finalmente, se anulan. Coinciden también nuestras observaciones respecto a la evolución de la forma geométrica, con las señaladas por dicho autor.

A la vista del mecanismo propuesto, se estudia a continuación el conjunto de factores que fueron tenidos en cuenta en nuestros experimentos con objeto de obtener una interpretación de los mismos.

1.º *Flujo de aire.*—La curva de calibrado del magistral, nos da una parábola, según hemos visto en la parte experimental.

Hemos intentado una explicación de tal tipo de curva, recordando que la variación de presión producida por una variación en la sección de una conducción, tal como ocurre en el capilar que comunica las ramas del magistral, viene dado por:

$$\Delta P = 1/2 \cdot K' \rho v^2 \quad (11)$$

siendo  $\frac{1}{2} \rho v^2$  la energía cinética del fluido por unidad de volumen.

Llamando  $S_a$  y  $S_b$  respectivamente a las secciones mayor y menor, se tiene:

$$K' = (1 - S_b / S_a)^2$$

Siendo  $S_b$  despreciable frente a  $S_a$ , la ecuación (11) se transforma en:

$$\Delta P = K'_1 v^2$$

( $\rho$  es constante y  $K'$  vale la unidad).

Por otra parte, el gasto  $G$  es proporcional a la velocidad de flujo, es decir:

$$G = K'_2 v \quad (12)$$

Asimismo la variación de presión es también proporcional al desnivel del magistral  $D$ , con lo cual podremos escribir:

$$\Delta P = K'_3 D \quad (13)$$

Finalmente, las ecuaciones (11), (12) y (13) hacen que se obtenga:

$$D = \frac{K'_1 G^2}{K'_2 K'_3}$$

y ésta a su vez se puede escribir en la forma:

$$D = K'_4 G^2$$

ecuación que corresponde a una parábola, lo cual concuerda con lo obtenido experimentalmente, y justifica la bondad de aquellos de nuestros experimentos en los que se varía el flujo de aire.

Es sobradamente conocido el hecho de que cuando un cuerpo húmedo se seca al aire, la velocidad con que se verifica el fenómeno es tanto mayor cuanto más grande es el aireamiento. Este hecho se explica fácilmente si se tiene en cuenta que en la atmósfera que rodea a la superficie del cuerpo existe un gradiente de humedad que dificulta parcialmente la evaporación del agua, de tal forma que una renovación de las capas por efecto de dicho aireamiento origina una menor saturación de la atmósfera húmeda y en consecuencia se produce un aumento de la velocidad de evaporación.

Todo esto justifica de una manera cualitativa el hecho ya previsible de que la velocidad de secado fuese función del flujo de aire seco a que está sometido el gel durante la deshidratación; sin embargo, para obtener unos resultados cuantitativos respecto a esta cuestión, es por lo que se realizó el estudio experimental de la influencia del flujo de aire sobre la constante de velocidad en un gel de agar-agar, anteriormente descrito.

Los resultados experimentales obtenidos muestran que dicha constante está relacionada con el flujo de aire mediante una función de

tipo exponencial, cuya forma general puede representarse por la ecuación:

$$K'' = A G^n$$

en la cual  $K''$  es la constante de velocidad,  $G$  el flujo de aire,  $A$  y  $n$  dos constantes empíricas. Dicha ley se cumple tanto en la primera fase como en la segunda, dentro del intervalo de variación de  $G$  que ha sido investigado.

En la bibliografía referente al secado de sólidos en corriente de aire aparecen relaciones que coinciden en cuanto a su forma, con la de la ecuación empírica que acabamos de presentar.

2.º—*Influencia de la superficie sobre la constante de velocidad.*—Dado que el proceso de deshidratación de cualquier clase de material húmedo está parcialmente condicionado por la evaporación de las moléculas de agua contenidas en el mismo, y teniendo en cuenta que dicho fenómeno tiene lugar solamente en la superficie del cuerpo, parece evidente que el número de moléculas de agua que lo abandonan por unidad de tiempo, ha de ser proporcional al área de la superficie expuesta a la desecación, resultando en consecuencia que la constante de velocidad deberá ser proporcional a la superficie de la muestra.

Los resultados obtenidos experimentalmente ponen de manifiesto que tanto para la primera como para la segunda fases, dichas constantes de velocidad son proporcionales a la superficie total del gel, lo cual concuerda con lo anteriormente expuesto.

3.º—*Influencia de la forma geométrica de la muestra.*—Experimentalmente hemos podido comprobar que las ecuaciones cinéticas por nosotros deducidas, se cumplen de una manera invariable lo mismo en láminas que en cubos, esferas y cilindros, lo cual pone de manifiesto que el orden de reacción es independiente de la forma geométrica de la muestra.

Este hecho se justifica por la estructura esponjosa de los geles a la cual ya hemos aludido en ocasiones anteriores, puesto que la teoría que proponemos para explicar el proceso de secado se adapta a cualquier tipo de geometría. En efecto, nuestras ecuaciones cinéticas han sido deducidas suponiendo una contracción capilar, según la cual el factor que determina la velocidad de secado es precisamente la variación de la longitud y el radio de los capilares a los que hemos supuesto con forma cilíndrica para mayor simplicidad.

Debemos señalar que de no haber aceptado este mecanismo, resultaría muy difícil explicar el hecho de que el orden de reacción sea independiente de la forma geométrica del gel.



4.º—*Influencia de la temperatura.*—Es un hecho sobradamente conocido que el proceso de secado de cualquier material se verifica tanto más rápidamente cuanto mayor es la temperatura.

Con objeto de estudiar la influencia de esta variable sobre la velocidad de secado de geles, y así obtener datos termodinámicos, se aplica la ecuación de ARRHENIUS a los valores de las constantes de velocidad obtenidas a distintas temperaturas.

En las tablas de valores LV, LVI, LVII, LVIII, LIX, LX, LXI, LXII, LVIII, LXIV, LXV y LXVI están incluidos los datos referentes a las distintas series de isoterma. Las gráficas de las figuras números 5, 6, 10, 11, 15, 16, 20, 21, 25, 26, 30 y 31 corresponden a los valores de los logaritmos de dichas constantes de velocidad frente a los inversos de las temperaturas absolutas; pudiendo apreciarse la existencia de una dependencia lineal entre  $\log K$  y  $1/T$  dentro del correspondiente intervalo térmico investigado.

Las ecuaciones de las rectas se han calculado mediante el método de los cuadrados mínimos.

#### CALCULO DE LAS ENERGIAS, ENTROPIAS Y ENERGIAS LIBRES DE ACTIVACION

A partir de las rectas obtenidas se calcularon las correspondientes energías, entropías y energías libres de activación. Asimismo se calcularon también a partir de las ecuaciones, los valores teóricos de los logaritmos de las constantes de velocidad representados por  $\log K^*$ , comparando éstos con los de  $\log K$  obtenidos experimentalmente, pudiendo comprobarse la buena concordancia entre ambos.

A continuación se incluyen los cálculos correspondientes a las entalpías, entropías y energías libres de activación:

Como es sabido, la constante de velocidad puede expresarse en la forma:

$$K = \frac{K_B}{h} \Gamma e^{-\Delta H^*/RT} \cdot e^{\Delta S^*/R} = \frac{K_B T}{h} e^{-\Delta E^*/RT} \cdot e^{-1} \cdot e^{\Delta S^*/R} \quad (14)$$

teniendo en cuenta:  $\Delta H = \Delta E + p\Delta V$  y  $\Delta H = \Delta E + RT$ , siendo  $K_B$  la constante de BOLZMAN,  $T$  la temperatura absoluta,  $h$  la constante de PLANCK,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta E^*$  y  $\Delta S^*$  respectivamente la entalpía, energía y entropía de activación del complejo activado.

Dado que las dimensiones de  $K_B$  son erg. molécula<sup>-1</sup>.°K<sup>-1</sup> y las de  $h$  erg. seg. molécula<sup>-1</sup>, resulta evidente que la constante de velocidad debe expresarse en seg<sup>-1</sup>.



Experimentalmente se encontró una dependencia lineal entre los valores de  $\log K$  y  $1/T$ , la cual corresponde a la forma general:

$$\log K = m/T + b$$

Teniendo en cuenta que los valores de  $K$  han sido referidos al minuto como unidad de tiempo, esta expresión debe ser debidamente modificada con objeto de que las dimensiones de  $K$  sean  $\text{seg}^{-1}$ , quedando ésta transformada en:

$$\log K (\text{seg}^{-1}) = m/T + b - \log 60 \quad (15)$$

Comparando las expresiones (14) y (15), resulta:

$$-\Delta E^* = m \cdot 2,3 R \approx E_a$$

$$\Delta S^* = (b - \log 60) - \log \frac{K_b T^{-1}}{h} + 1) 2,3 R$$

Dichas expresiones permiten calcular las correspondientes entalpías y entropías de activación a partir de los valores de  $m$  y  $b$ , y mediante éstas, la energía libre de activación de acuerdo con la relación:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^*$$

Los resultados obtenidos están tabulados en las tablas que a continuación se incluyen. En ellas  $t$  representa la temperatura en  $^{\circ}\text{C}$ .,  $K$  la constante de velocidad,  $1/T$  el inverso de la temperatura absoluta.

TABLA LV

LAMINAS DE GELATINA (1.<sup>a</sup> Fase)

$t$	$K \cdot 10^7$	$1/T \cdot 10^3$	$\log K$	$\log K^*$
26,7	554	3334	-4,257	-4,254
31,7	701	3280	-4,154	-4,164
21,4	451	3394	-4,346	-4,356
24,2	498	3363	-4,303	-4,304
29,0	617	3309	-4,210	-4,213

Temperatura media  $299,8^{\circ}\text{K}$

$$\Delta E^* = 7,7 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^* = -55,8 \text{ cal/}^{\circ}\text{K} \cdot \text{mol}$$

$$\log K = -16,9 \cdot 10^2 \cdot 1/T + 1,4$$

$$\Delta H^* = 8,3 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G^* = 25,0 \text{ Kcal/mol}$$

TABLA LVI  
LAMINAS DE GELATINA (2.<sup>a</sup> Fase)

t	K. 10 <sup>6</sup>	1/T. 10 <sup>6</sup>	log K	log K*
31,7	464	3280	-3,334	-3,352
26,7	340	3334	-3,468	-3,480
21,4	248	3394	-3,606	-3,625
24,5	301	3359	-3,521	-3,542
29,0	339	3309	-3,399	-3,422

*Temperatura media* 299,8° K       $\log K = -24,0 \cdot 10^2 \cdot 1/T + 4,5$   
 $\Delta E^* = 11,0$  Kcal/mol       $\Delta H^* = 11,6$  Kcal/mol  
 $\Delta S^* = -41,6$  cal/° K. mol       $\Delta G^* = 24,1$  Kcal/mol

TABLA LVII  
CUBOS DE GELATINA (1.<sup>a</sup> Fase)

t	K. 10 <sup>7</sup>	1/T. 10 <sup>6</sup>	log K	log K*
27,9	417	3321	-4,380	-4,39
32,4	453	3272	-4,265	-4,26
26,0	356	3342	-4,449	-4,45
30,3	490	3295	-4,310	-4,33
34,2	630	3253	-4,201	-4,21

*Temperatura media* 303,4° K       $\log K = -26,9 \cdot 10^2 \cdot 1/T + 4,5$   
 $\Delta E^* = 12,3$  Kcal/mol       $\Delta H^* = 12,9$  Kcal/mol  
 $\Delta S^* = -41,6$  cal/° K. mol       $\Delta G^* = 25,4$  Kcal/mol

TABLA LVIII  
CUBOS DE GELATINA (2.<sup>a</sup> Fase)

t	K. 10 <sup>7</sup>	1/T. 10 <sup>6</sup>	log K	log K*
27,9	307	3321	-3,513	-3,51
32,4	413	3272	-3,384	-3,39
26,0	280	3342	-3,553	-3,56
30,3	354	3295	-3,451	-3,45
34,2	456	3253	-3,341	-3,35

*Temperatura media* 303,4° K  
 $\Delta E^* = 11,2$  Kcal/mol       $\Delta H^* = 11,8$  Kcal/mol  
 $\Delta S^* = -41,2$  cal/° K. mol       $\Delta G^* = 24,2$  Kcal/mol

TABLA LIX

CUBOS DE AGAR-AGAR (1.<sup>a</sup> Fase)

t	K. 10 <sup>6</sup>	1/T. 10 <sup>6</sup>	log K	log K*
38,1	857	3212	- 4,067	-4,07
34,0	726	3255	-4,439	-4,45
30,0	617	3298	-4,240	- 4,22
26,0	522	3342	-4,282	-4,37
29,1	433	3389	-4,363	- 4,37

*Temperatura media* 304,6° K  $\log K = -16,7 \cdot 10^2 \cdot 1/T + 1,3$   
 $\Delta E^* = 7,7$  Kcal/mol  $\Delta H^* = 8,3$  Kcal/mol  
 $\Delta S^* = -56,3$  cal/° K . mol  $\Delta G^* = 25,2$  Kcal/mol

TABLA LX

CUBOS DE AGAR-AGAR (2.<sup>a</sup> Fase)

t	K. 10 <sup>6</sup>	1/T. 10 <sup>6</sup>	log K	log K*
38,1	435	3212	<del>-3,362</del>	-3,38
34,0	381	3255	<del>-3,419</del>	-3,44
30,0	336	3298	<del>-3,474</del>	-3,49
26,0	293	3342	<del>-3,533</del>	-3,55
29,1	254	3389	-3,595	3,61

*Temperatura media* 304,6° K  $\log K = -13,2 \cdot 10^2 \cdot 1/T + 0,9$   
 $\Delta E^* = 6,1$  Kcal/mol  $\Delta H^* = 6,7$  Kcal/mol  
 $\Delta S^* = -58,1$  cal/° K . mol  $\Delta G^* = 24,1$  Kcal/mol

TABLA LXI

t	K. 10 <sup>6</sup>	1/T. 10 <sup>6</sup>	log K	log K*
27,6	160	3332	<del>-3,80</del>	-3,83
22,8	124	3378	3,91	-3,93
25,1	143	3352	- 3,85	-3,87
20,5	111	3405	<del>-3,96</del>	-3,99
18,0	96	3434	- 4,02	-4,05

*Temperatura media* 296,0° K  $\log K = -21,4 \cdot 10^2 \cdot 1/T + 3,3$   
 $\Delta E^* = 9,8$  Kcal/mol  $\Delta H^* = 10,4$  Kcal/mol  
 $\Delta S^* = -47,1$  cal/° K . mol  $\Delta G^* = 24,7$  Kcal/mol

TABLA LXII

LAMINAS DE AGAR-AGAR (2.<sup>a</sup> Fase)

t	K . 10 <sup>6</sup>	1/T . 10 <sup>6</sup>	log K	log K*
27,6	900	3332	-3,05	-3,04
25,1	783	3352	-3,11	-3,10
20,5	533	3405	-3,27	-3,25
22,8	648	3378	-3,19	-3,17
18,0	445	3434	-3,35	-3,34

Temperatura media 296,0° K

$$\log K = -29,5 \cdot 10^2 \cdot 1/T + 6,8$$

$$\Delta E^* = 13,05 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^* = 14,1 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^* = -31,1 \text{ cal/}^\circ\text{K} \cdot \text{mol}$$

$$\Delta G^* = 23,4 \text{ Kcal/mol}$$

TABLA LXIII

## CUBOS DE ESTEARATO

(1.<sup>a</sup> Fase)

t	K . 10 <sup>6</sup>	1/T . 10 <sup>6</sup>	log K	log K*
32,9	102	3267	-3,39	-4,00
25,7	71	3346	-4,19	-4,17
18,3	45	3431	-4,35	-4,35
26,6	115	3228	-3,94	-3,92
29,2	84	3307	-4,08	-4,08

Temperatura media 301,7° K

$$\log K = -21,0 \cdot 10^2 \cdot 1/T + 2,9$$

$$\Delta E^* = 9,6 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^* = 10,2 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^* = -48,9 \text{ cal/}^\circ\text{K} \cdot \text{mol}$$

$$\Delta G^* = 24,9 \text{ Kcal/mol}$$

TABLA LXIV

CUBOS DE ESTEARATO (2.<sup>a</sup> Fase)

t	K . 10 <sup>6</sup>	1/T . 10 <sup>6</sup>	log K	log K*
32,9	568	3267	-3,246	-3,24
25,7	384	3346	-3,416	-3,40
18,3	246	3431	-3,609	-3,58
36,6	656	3228	-3,183	-3,15
29,2	467	3307	-3,331	-3,32

Temperatura media 301,7° K

$$\log K = -21,2 \cdot 10^2 \cdot 1/T + 3,7$$

$$\Delta E^* = 9,7 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^* = 10,3 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^* = -45,3 \text{ cal/}^\circ\text{K} \cdot \text{mol}$$

$$\Delta G^* = 23,9 \text{ Kcal/mol}$$

TABLA LXV

LAMINAS DE ESTEARATO (1.<sup>a</sup> Fase)

t	K . 10 <sup>6</sup>	1/T . 10 <sup>6</sup>	log K	log K*
29,9	76	3299	-4,12	-4,13
33,6	85	3259	-4,07	-4,07
22,5	55	3382	-4,26	-4,26
27,6	68	3324	-4,17	-4,17
24,9	62	3355	-4,21	-4,22

Temperatura media 300,9° K

$$\log K = -15,5 \cdot 10^2 \cdot 1/T + 1,0$$

$$\Delta E^* = 7,1 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^* = 7,7 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^* = -57,6 \text{ cal/}^\circ\text{K} \cdot \text{mol}$$

$$\Delta G^* = 25,0 \text{ Kcal/mol}$$

TABLA LXVI

LAMINAS DE ESTEARATO (2.<sup>a</sup> Fase)

t	K . 10 <sup>6</sup>	1/T . 10 <sup>6</sup>	log K	log K*
29,9	460	3299	-3,337	-3,34
33,6	533	3259	-3,276	-3,27
22,5	319	3382	-3,496	-3,49
27,6	403	3324	-3,397	-3,39
24,9	358	3355	-3,446	-3,44

Temperatura media 300,9° K

$$\log K = -18,1 \cdot 10^2 \cdot 1/T + 2,6$$

$$\Delta E^* = 8,3 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^* = 8,9 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^* = -50,3 \text{ cal/}^\circ\text{K} \cdot \text{mol}$$

$$\Delta G^* = 24,0 \text{ Kcal/mol}$$

A continuación se incluyen conjuntamente todos los valores obtenidos para las magnitudes termodinámicas de activación.

TABLA LXVII

Sustancias		$\Delta E^*$	$\Delta S^*$	$\Delta G^*$
LAMINAS DE GELATINA	(1. <sup>a</sup> Fase)	7,7	--56	25
CUBOS DE GELATINA	(2. <sup>a</sup> Fase)	11	--42	24
LAMINAS DE GELATINA	(1. <sup>a</sup> Fase)	12	42	25
CUBOS DE GELATINA	(2. <sup>a</sup> Fase)	11	--41	24
LAMINAS DE AGAR-AGAR	(1. <sup>a</sup> Fase)	9,8	--47	25
CUBOS DE AGAR-AGAR	(2. <sup>a</sup> Fase)	13,5	--31	23,4
LAMINAS DE AGAR-AGAR	(1. <sup>a</sup> Fase)	7,7	--56	25
CUBOS DE AGAR-AGAR	(2. <sup>a</sup> Fase)	6,1	--58	24
LAMINAS DE ESTEARATO	(1. <sup>a</sup> Fase)	7,1	--58	25
CUBOS DE ESTEARATO	(2. <sup>a</sup> Fase)	8,3	--50	24
LAMINAS DE ESTEARATO	(1. <sup>a</sup> Fase)	9,6	--49	25
CUBOS DE ESTEARATO	(2. <sup>a</sup> Fase)	9,7	--45	24

En el presente capítulo quedó interpretado teóricamente el mecanismo de la cinética de secado, habiéndose podido establecer que la pérdida de agua tiene lugar mediante un proceso de flujo a través de los capilares del gel. Por otra parte, toda reacción química comporta además un proceso energético que se pone de manifiesto a través de las magnitudes termodinámicas de activación, las cuales se refieren a la formación de un estado de transición, eslabón por el cual, en principio debe transcurrir toda reacción.

Los valores de dichas magnitudes obtenidos a partir de los correspondientes datos cinéticos, los cuales han sido consignados anteriormente, permiten establecer, si bien hipotéticamente, la naturaleza del complejo activado.

Los valores de  $\Delta S^*$  son en general bastante parecidos y siempre negativos, lo que indica que el complejo activado posee menos grados de libertad que la molécula en su estado normal. Dichos valores permiten considerar que se trata de una reacción de tipo normal.

Resulta significativo el hecho de que  $\Delta G^*$  sea prácticamente constante para todas las sustancias estudiadas, períodos y geometrías; y dado que dicha magnitud sería la que termodinámicamente definiría mejor el complejo activado, resulta que éste debe poseer la misma estructura en todos los casos, y por consiguiente, el tipo de reacción debe

ser común a todos ellos, conclusión que ya había sido alcanzada en el estudio de la cinética.

Nosotros hemos interpretado el complejo activado de manera análoga a como Eyring lo introduce para estudiar la viscosidad, es decir, considerando que el proceso es de flujo viscoso, y realizándose el movimiento molecular de hueco a hueco. La producción de tal hueco requiere un consumo de energía, puesto que debe realizarse trabajo contra las fuerzas ejercidas entre las moléculas; y así la transferencia de la molécula desde su posición de equilibrio a otra próxima (hueco preparado para ella) puede ser considerada como equivalente al paso de dicha molécula a través de una barrera de energía potencial. La altura de esta barrera, esto es, la  $\Delta E^*$  puede relacionarse con la requerida para crear un hueco que según el autor citado es igual a la energía de vaporización por molécula, es decir, lo que se denomina calor latente interno de vaporización:

$$\Delta E = \Delta H - R T$$

A la temperatura de 300°K que es aproximadamente la media que ha sido utilizada en los cálculos de las magnitudes termodinámicas, el valor de  $\Delta E^*$  es del orden de 10 Kcal/mol, el cual concuerda con la media de los valores obtenidos por nosotros experimentalmente, ya que ésta resulta ser de 9.5 Kcal/mol. Así, pues, el complejo activado puede estar constituido por la molécula o por el hueco que se forma. En cualquier caso la variación experimentada por la entropía será negativa, toda vez que si consideramos la molécula en su estado normal, ésta ha perdido grados de libertad de traslación quedándole únicamente el correspondiente al salto de una posición a la siguiente; y si consideramos como estado activado el hueco, su introducción supone también la ordenación de las moléculas que lo forman. Si la creación de un hueco tiene lugar en la interfase líquido-medio ambiente, la molécula se proyectará hacia éste y la reacción se habrá completado.

Los valores de  $\Delta S^*$  y  $\Delta H^*$  están relacionados con la viscosidad por medio de la ecuación:

$$\eta = \frac{h N_A}{V} e^{-\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$$

siendo  $N_A$  el número de Avogadro y  $V$  el volumen molar.

Si ahora tenemos en cuenta la ecuación (2) y siguientes y sustituimos el valor de  $\eta$  dada por la anterior, resulta:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot e^{-\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} (a - x)^{1/2}$$

ecuación cinética completa.

## CONCLUSIONES

1.<sup>a</sup>—Se ha estudiado experimentalmente la cinética de la deshidratación de geles acuosos con objeto de obtener las ecuaciones y mecanismo del proceso. Para ello se han elegido los geles de gelatina, agar-agar y estearato sódico en forma de láminas y cubos, experimentando a diversas temperaturas y empleando para ello dos técnicas diferentes, estática y dinámica.

2.<sup>a</sup>—Se ha observado de una manera general que en el proceso hay dos etapas diferenciadas, una de velocidad constante, y otra de velocidad decreciente.

3.<sup>a</sup>—Se ha comprobado que dichas etapas corresponden respectivamente a una ecuación cinética de orden cero y otra de orden fraccionario con exponente  $1/3$ , las cuales no han sido descritas en la bibliografía para el caso de geles.

4.<sup>a</sup>—Consecuencia del estudio de la influencia de la superficie total del gel sobre la constante de velocidad, se deduce una proporcionalidad directa entre ambas.

5.<sup>a</sup>—Asimismo, de las cinéticas de muestras de distintas formas geométricas (láminas, cubos, esferas y cilindros) se ha deducido que el orden de reacción es independiente de dicha forma.

6.<sup>a</sup>—Se ha comprobado que la constante de velocidad por unidad de superficie para el período de velocidad constante depende de la naturaleza del gel.

7.<sup>a</sup>—Se estudiaron los fenómenos de contracción y deformación que tiene lugar durante la deshidratación, mediante la obtención de las correspondientes microfotografías.

8.<sup>a</sup>—Se realizó un estudio de la influencia del flujo de aire sobre la constante de velocidad, deduciéndose la ecuación correspondiente.

9.<sup>a</sup>—Se deducen teóricamente las ecuaciones cinéticas encontradas experimentalmente.

10.<sup>a</sup>—Se propone un mecanismo del proceso de deshidratación basado en el flujo de agua a través de los capilares existentes en la estructura esponjosa de éstos hidrogeles, que permite dar una interpretación coherente del proceso y los factores de que depende.

11.<sup>a</sup>—Se calculan las energías, entropías y energías libres de activación del complejo activado, interpretándose los valores de dichas magnitudes termodinámicas de acuerdo con el tipo de mecanismo propuesto para dicho proceso.



## BIBLIOGRAFIA

- (1) B. MAGNAN DE BORNIER y C. BENEZECH.—*Bull. Soc. Biol.* **39**, 363-375 (1957).
- (2) E. N. OVCHINNIKOV y S. BUDUR.—*Akad. Nauk. Belarus.* **7** (9), 34-37. (1964).
- (3) E. H. DARUWALLA y R. T. SHET.—*J. of Polimer Science: Part A*, **2**, 943-955 (1964).
- (4) R. ZSIGMONDY.—*Coloideoquímica*. Madrid, Calpe (1923).
- (5) T. MORAN.—*Kolloid. Z* **59**, 217-26 (1932).
- (6) D. J. LLOYD y T. MORAN.—*Nature*, **132**, 515 (1933).
- (7) I. D. JONES y R. A. GORTNER.—*J. Phys. Chem.* **36**, 387-436 (1932).
- (8) B. KATCHMAN, J. CUTLER y A. D. MC LAREN.—*Nature*, **166**, 266 (1950).
- (9) B. JIRGENSONS.—*Organic Colloids*. Amsterdam, Elsevier (1958), pág. 253.
- (10) B. JIRGENSONS y M. E. STRAUMANIS.—*Colloid Chemistry*. Londres, Pergamon (1954), página 236.
- (11) VAN BEMMELN, J. M.—*Die Adsorption*. Steinkopff, Dresden (1910).
- (12) V. BACHMAN.—*Zeis. Anorg. Chem.* **100**, 1-76 (1917).
- (13) J. S. ANDERSON.—*Z. Phys. Chem.* **88**, 191 (1914).
- (14) M. S. OSTRIKOV, S. I. PAJOMOV y N. P. SINELNIKOV.—*Vetsi Akad. Navuk Belarus. S. S. R., Ser. Fiz.—Tekh. Navuk*, núm. 4, 119-31 (1956).
- (15) M. S. OSTRIKOV, G. D. DIBROV y E. P. DANILOVA.—*Academia de Ciencias USSR*. Tomo 118. núm. 4 (1958).
- (16) M. AKBAR y P. GÖRLING.—*Chem. Ing. Tech.* **33**, 619-27 (1961).
- (17) K. L. MAMPEL.—*Z. Phys. Chem.* 187 A, 43, 235 (1940).
- (18) L. GARZON.—*Reacciones sólido-gas.—Acta Salamanticensia (Ciencias) N. S.* **2**, (6) (1958).
- (19) JOHN. H. PERRY.—*Manual del Ingeniero Químico*, tomo I, UTEHA (1958), página 1.243.
- (20) JOHN. H. PERRY.—Id. pág. 1.243.
- (21) JOHN. H. PERRY.—Id. pág. 833.
- (22) R. E. PECK, R. T. GRIFFITH y K. N. RAO.—*Ind. Eng. Chem.* **44**, 664-668 (1952).

El presente trabajo constituye la Tesis Doctoral del autor, efectuada bajo la dirección del Profesor Adjunto, Dr. D. León Garzón Ruipérez y la supervisión y revisión final del Dr. D. José Virgili Vinadé, Catedrático de Química-Física de la Facultad de Ciencias y que fue presentada el día 6 de julio de 1967 ante el siguiente Tribunal:

*Presidente:*

Prof. Dr. D. José Virgili Vinadé

*Vocales:*

Prof. Dr. D. Lucas Rodríguez Pire

Prof. Dr. D. Adolfo Rancaño Rodríguez

Prof. Dr. D. José Ibarz Aznarez

*Secretario:*

Prof. Dr. D. Siro Arribas Jimeno

Habiendo obtenido por unanimidad la calificación de "Sobresaliente cum laude".

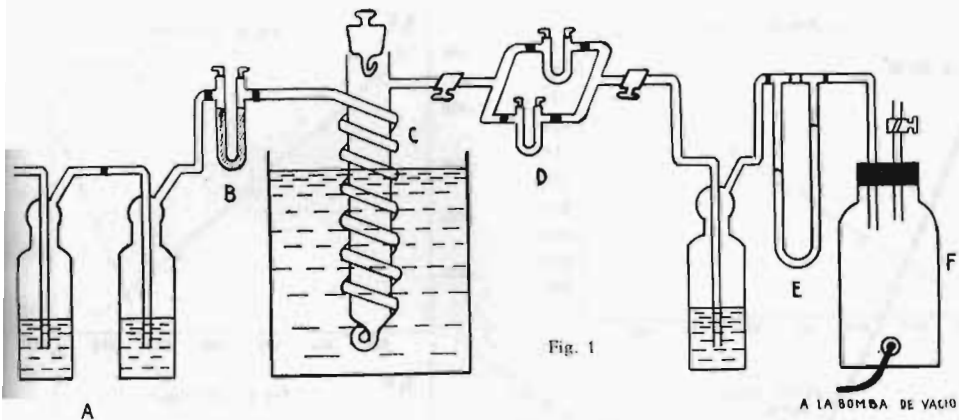


Fig. 2

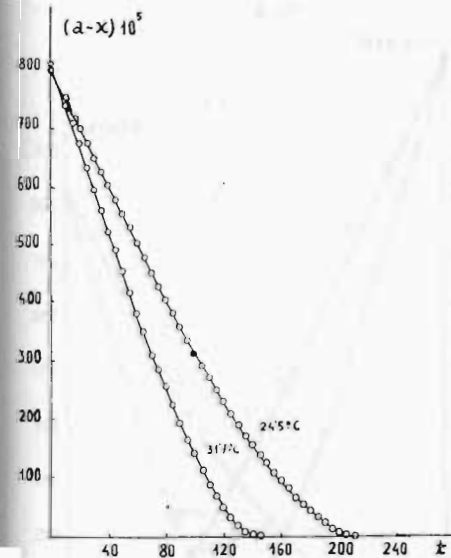
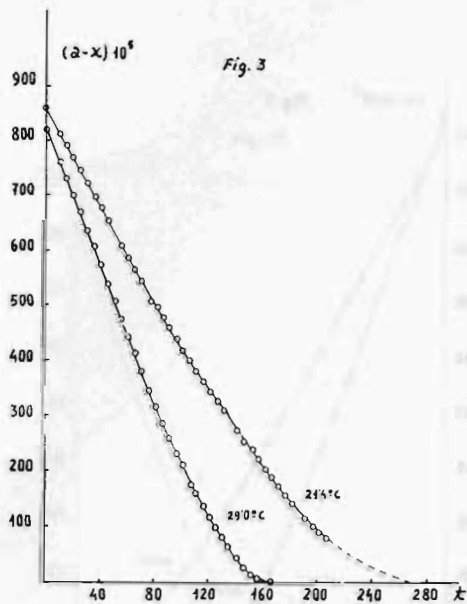


Fig. 3



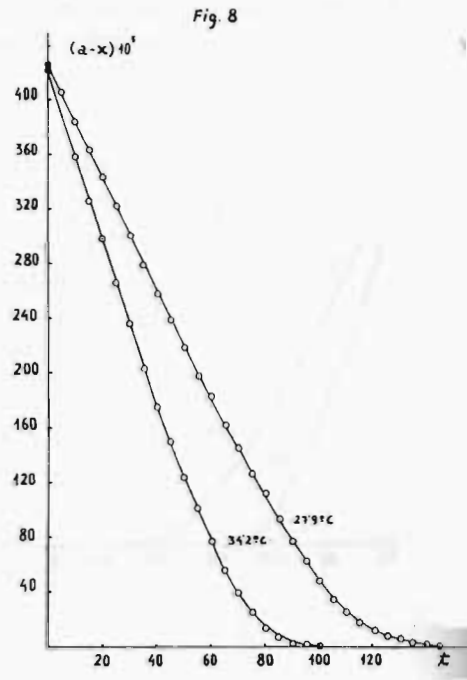
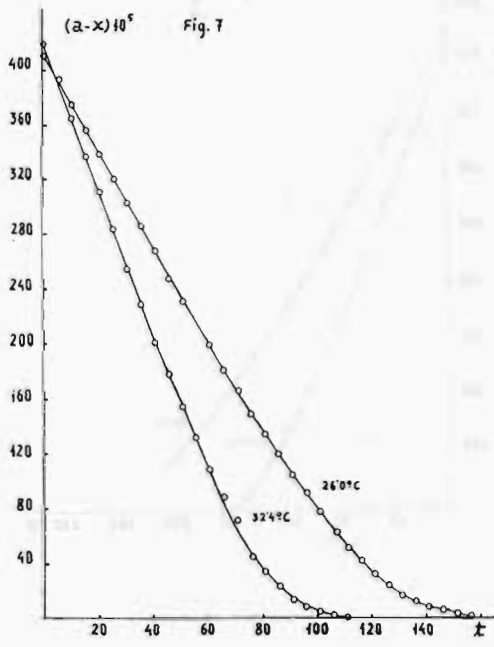
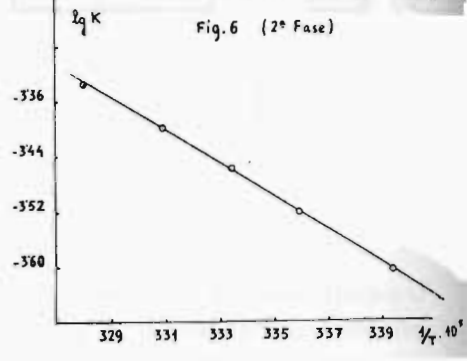
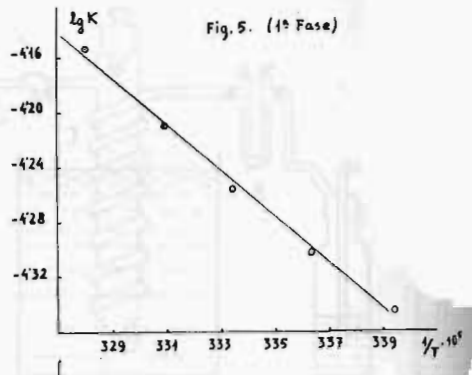
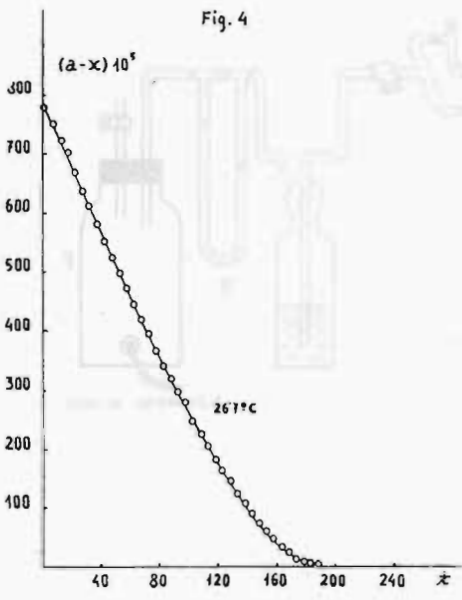


Fig. 9

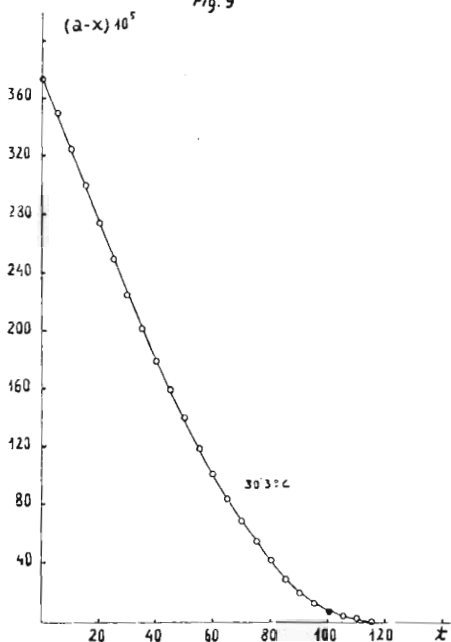


Fig. 10 (1<sup>st</sup> Fase)

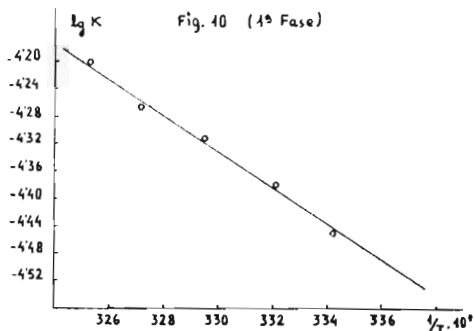


Fig. 11 (2<sup>nd</sup> Fase)

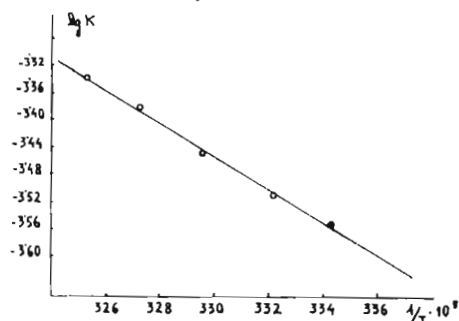


Fig. 12

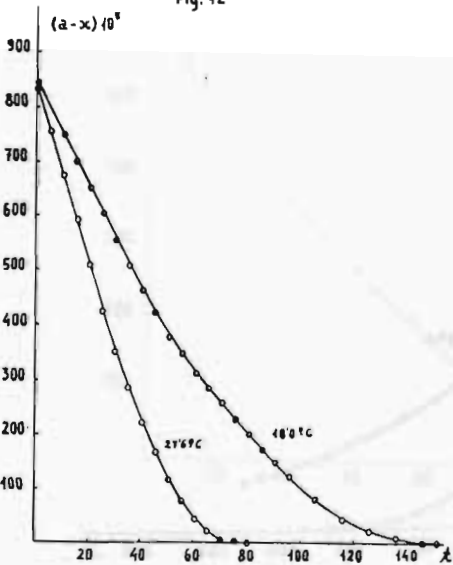


Fig. 13

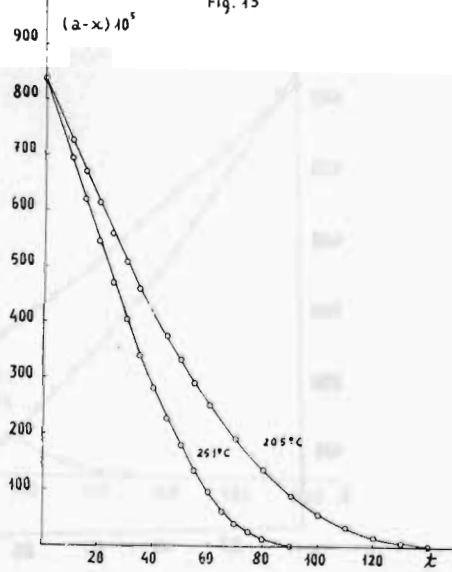


Fig. 14

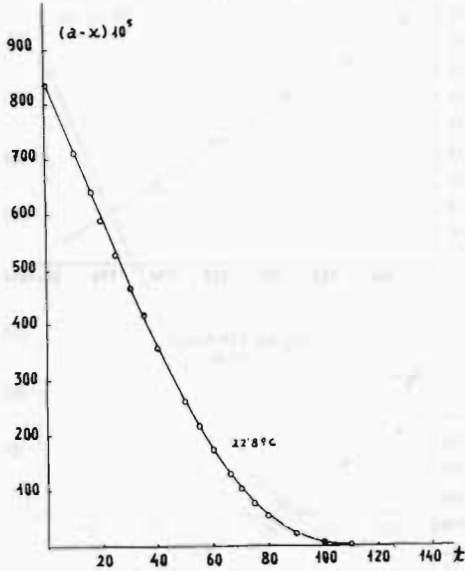


Fig. 15 (1<sup>st</sup> Fase)

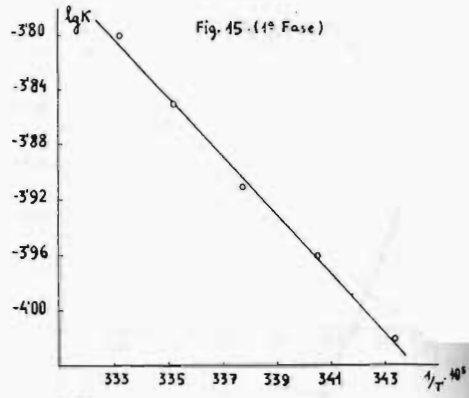


Fig. 16 (2<sup>nd</sup> Fase)

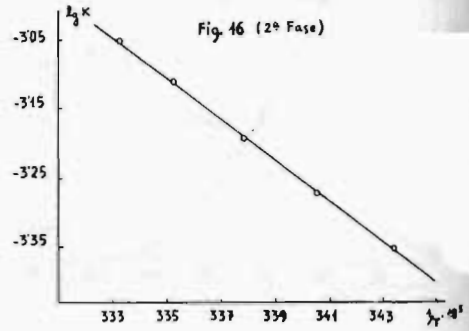
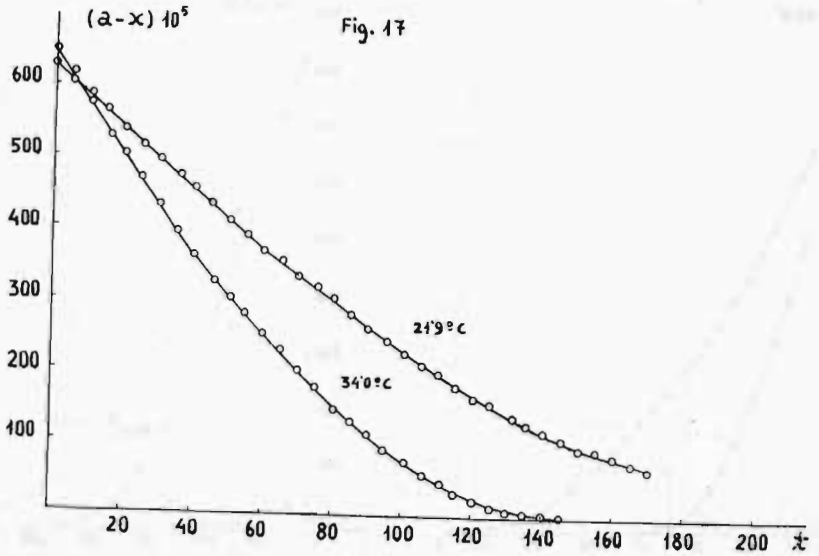


Fig. 17



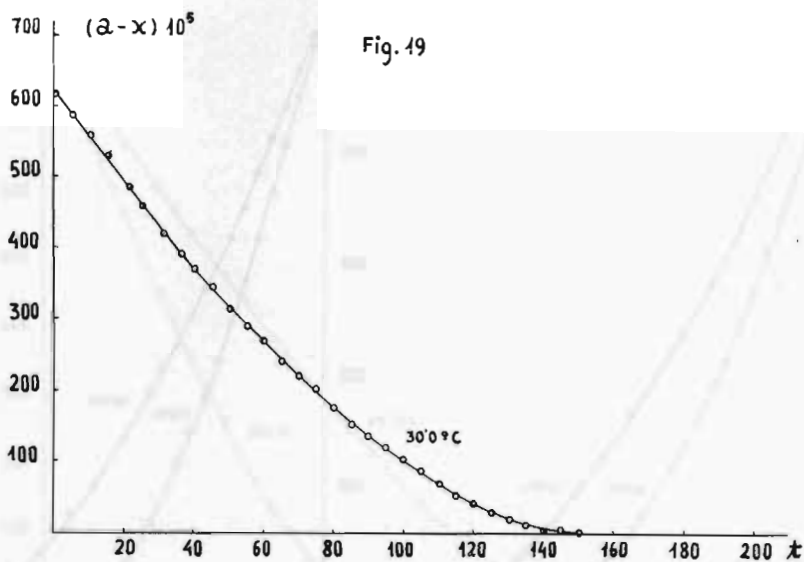
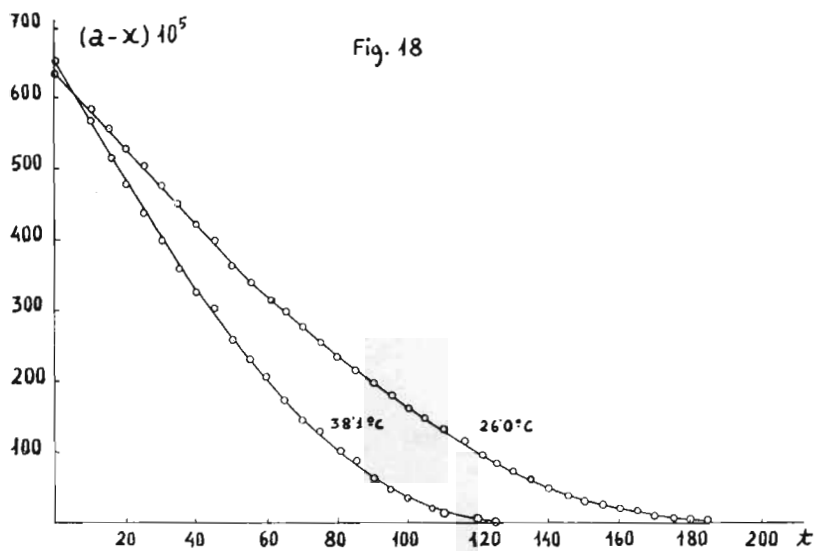


Fig. 20 (1<sup>st</sup> Fase)

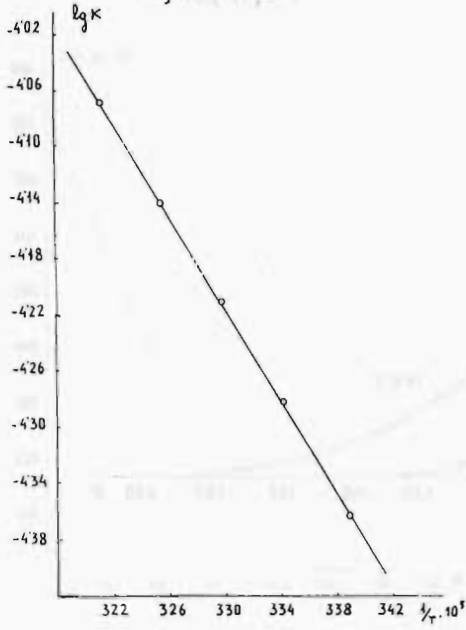


Fig. 21 (2<sup>nd</sup> Fase)

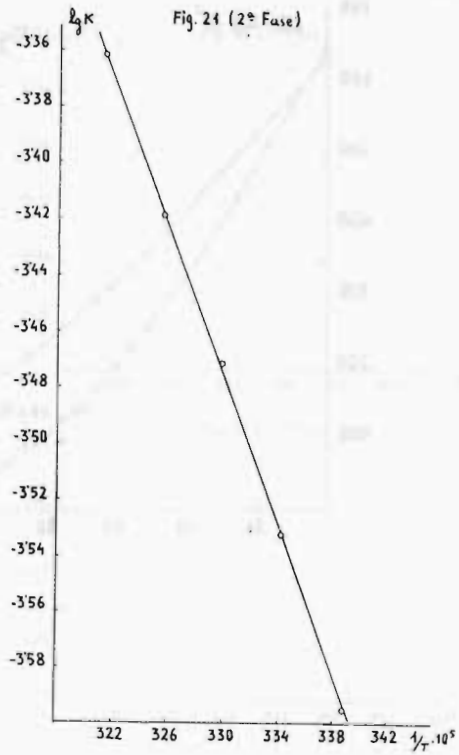


Fig. 22

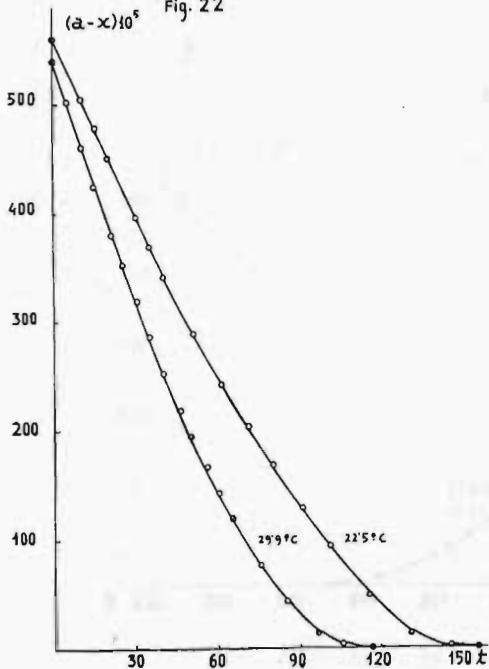


Fig. 23

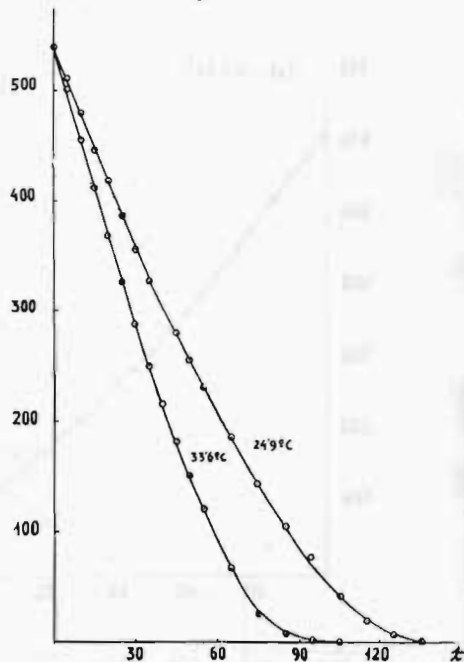




Fig. 24

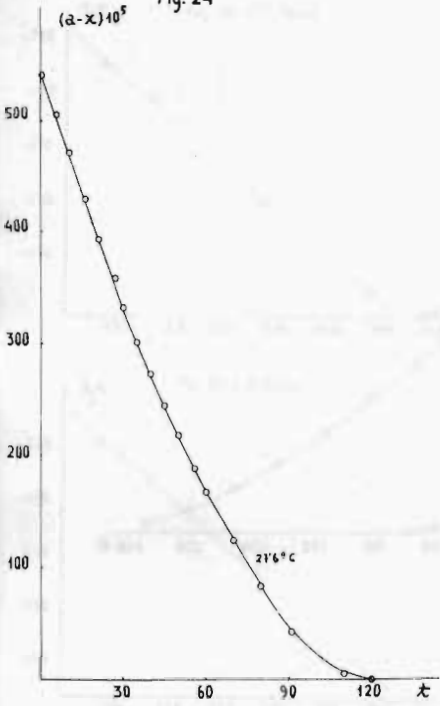


Fig. 25 (1<sup>st</sup> Fase)

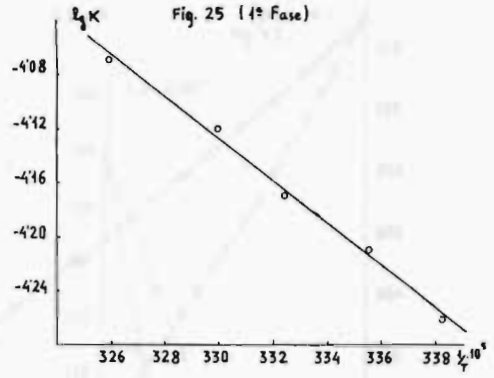


Fig. 26 (2<sup>nd</sup> Fase)

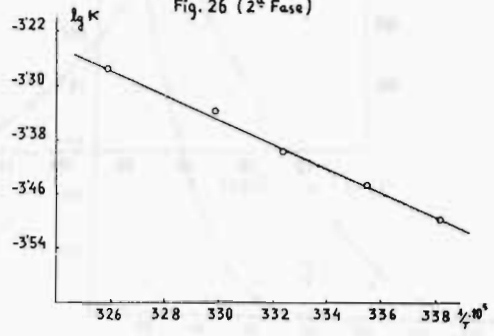
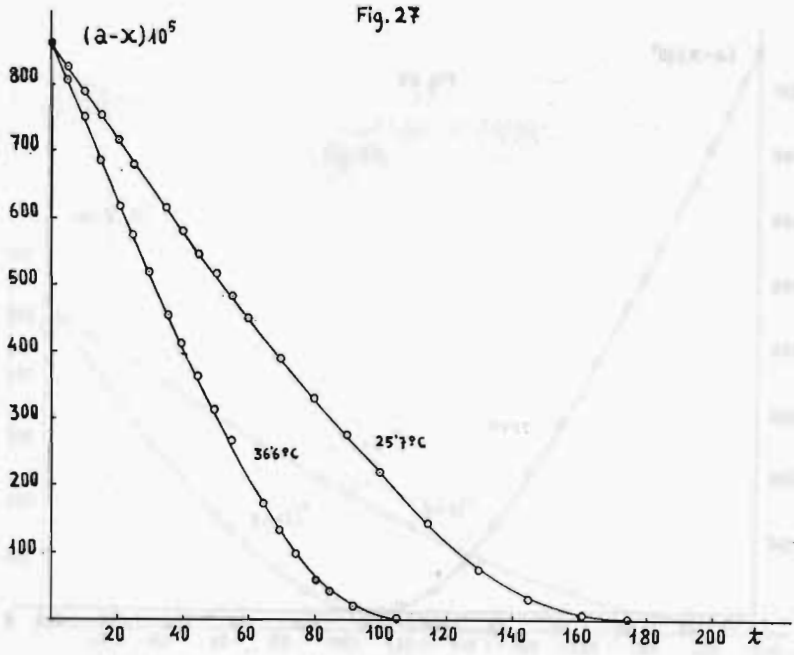
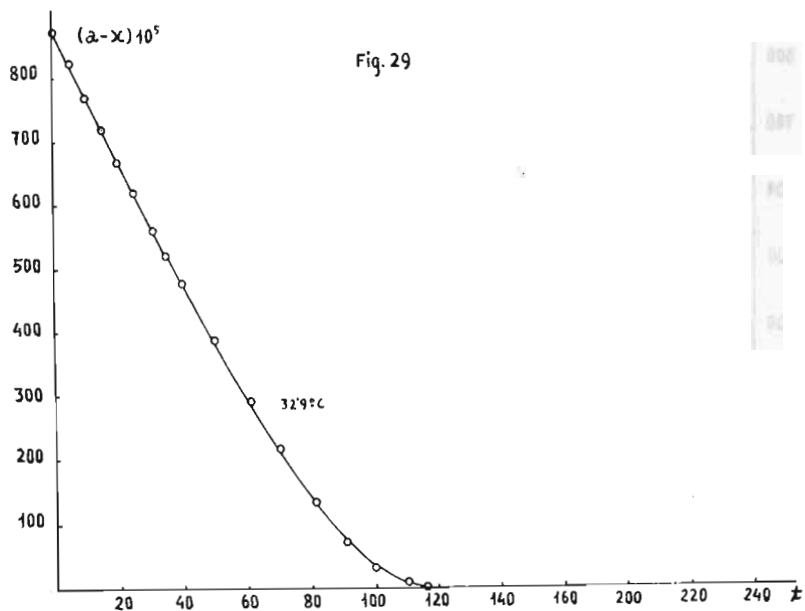
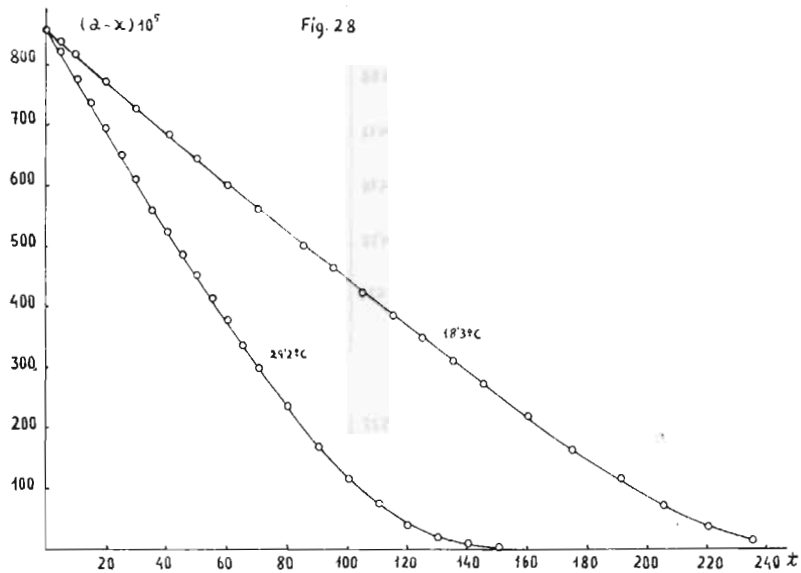


Fig. 27





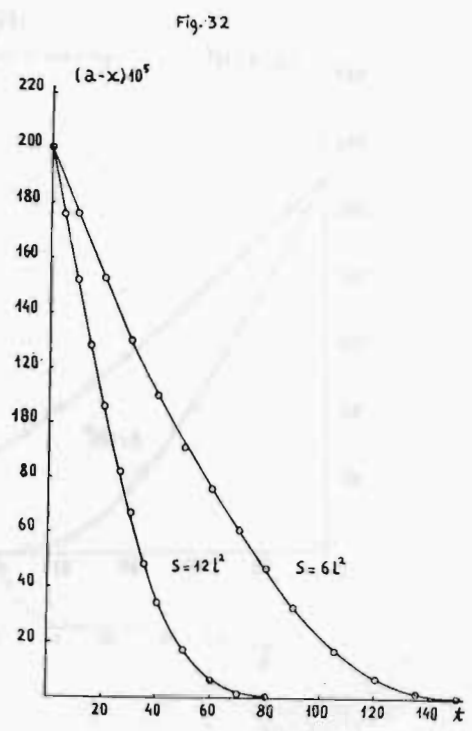
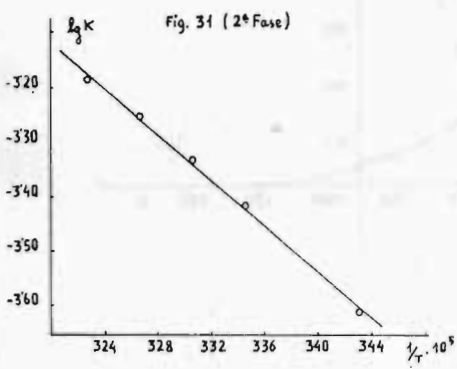
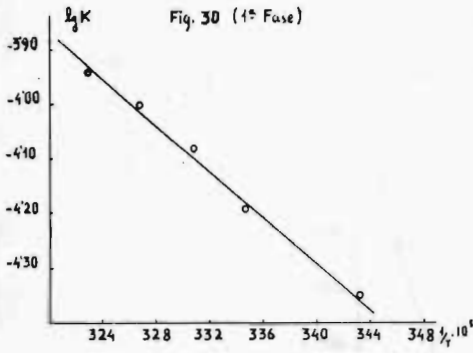


Fig. 33

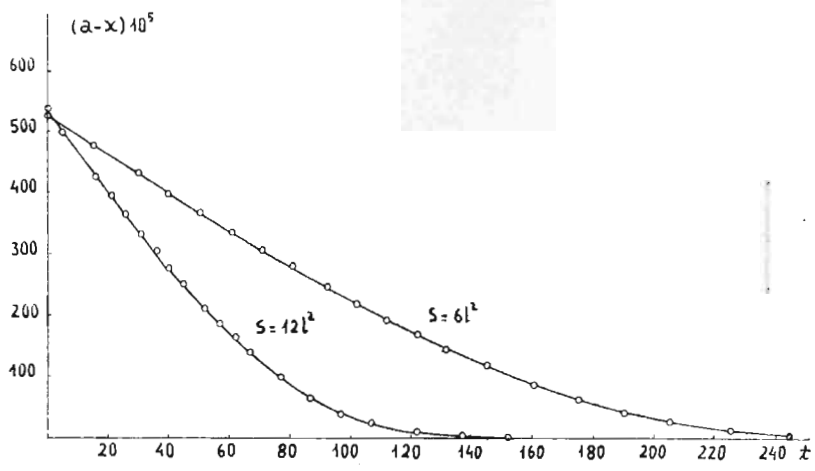


Fig. 34

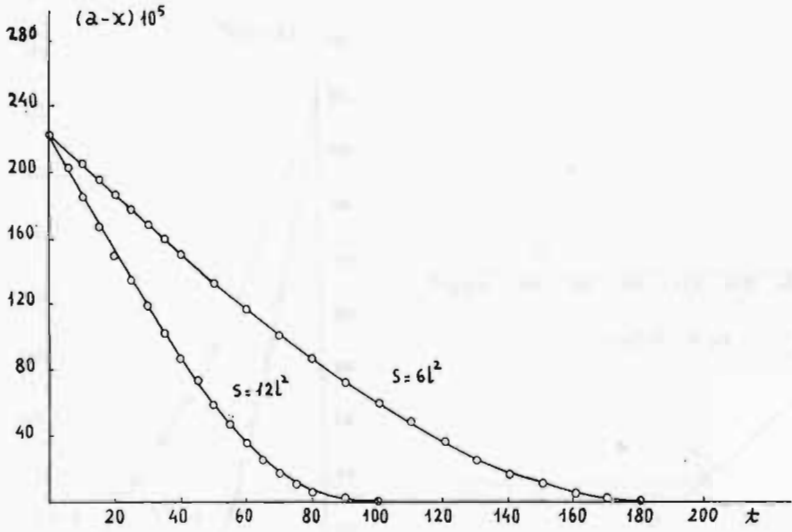


Fig. 35  
Esfera de agar-agar

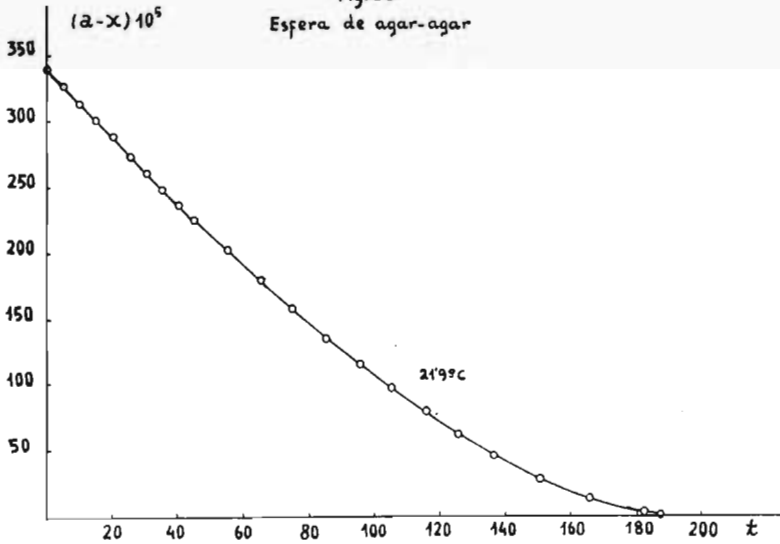


Fig. 36  
Cilindro de agar-agar

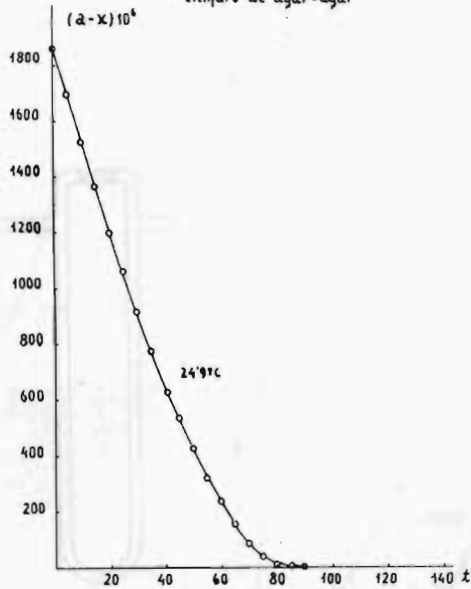


Fig. 37  
Cilindro de gelatina

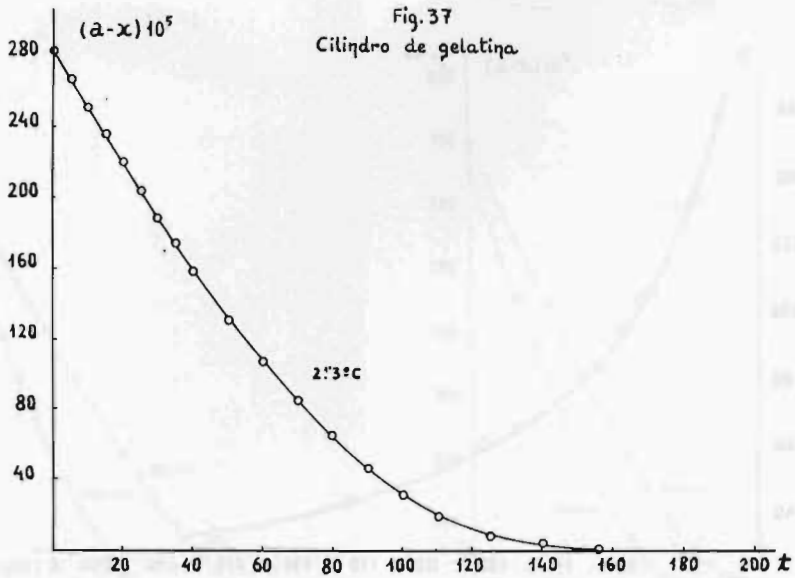


Fig. 38  
Esfera de estearato sódico

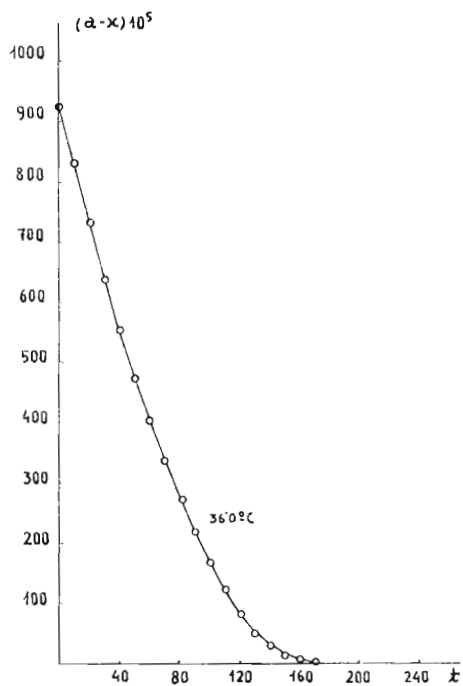


Fig. 39

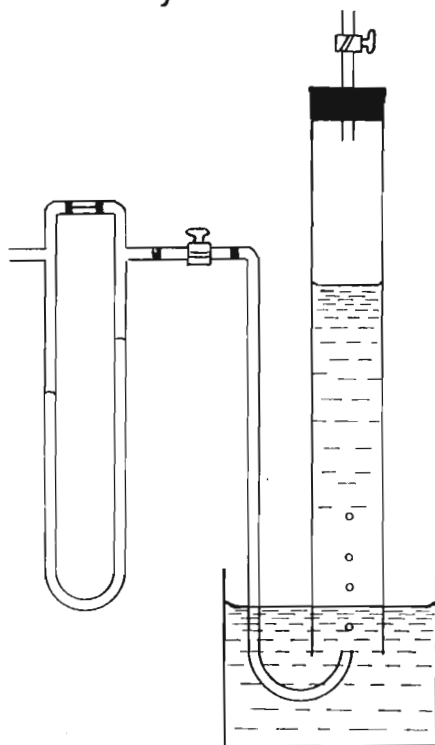


Fig. 40

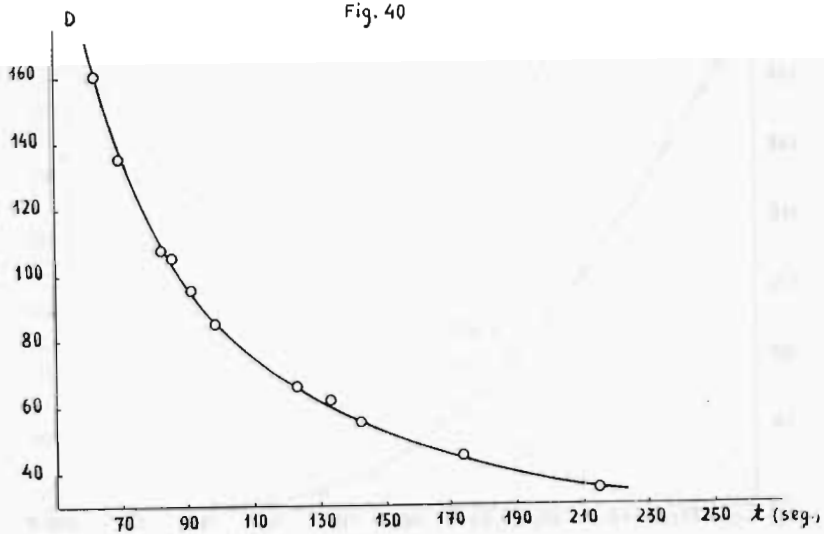


Fig. 41

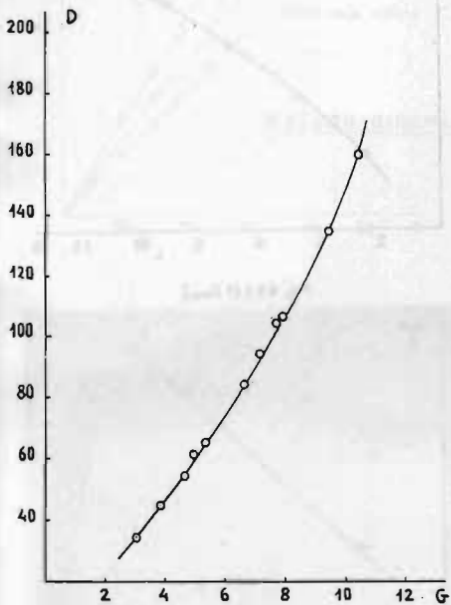


Fig. 42

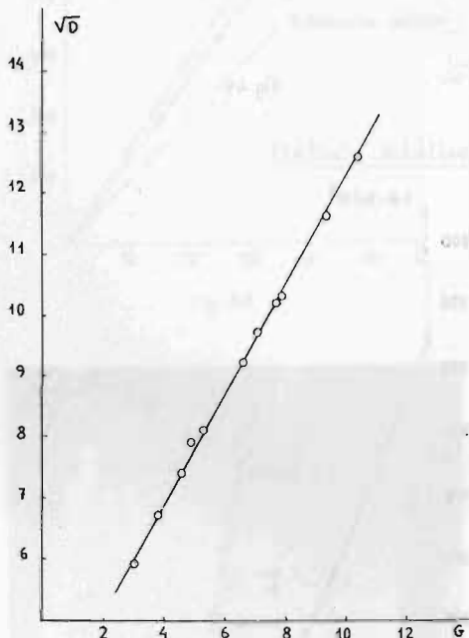


Fig. 43

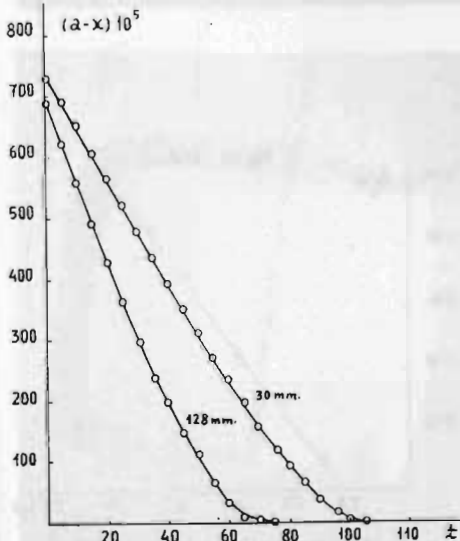


Fig. 44

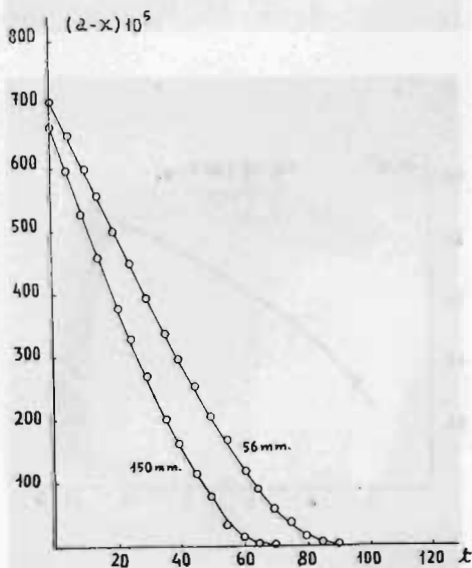


Fig. 45

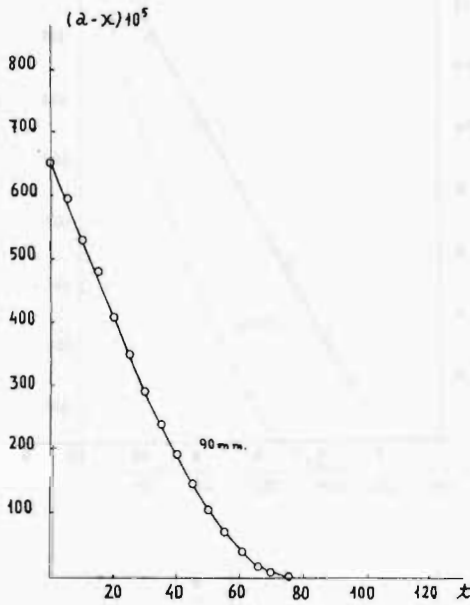


Fig. 46 (1<sup>st</sup> Fase)

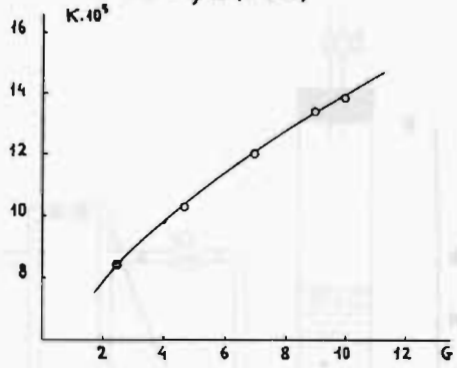


Fig. 47 (1<sup>st</sup> Fase)

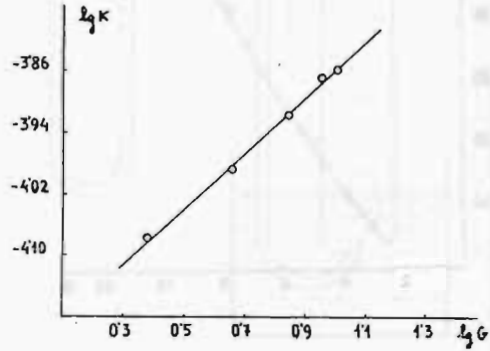


Fig. 48 (2<sup>nd</sup> Fase)

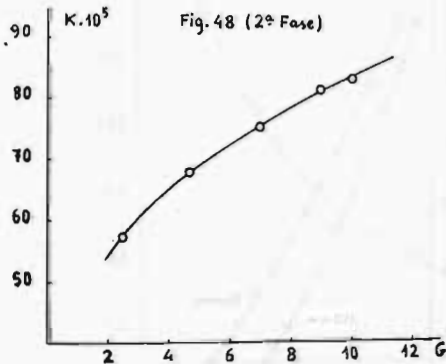


Fig. 49 (2<sup>nd</sup> Fase)

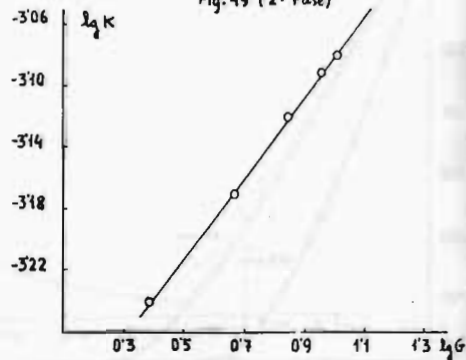




Fig. 49 (bis)

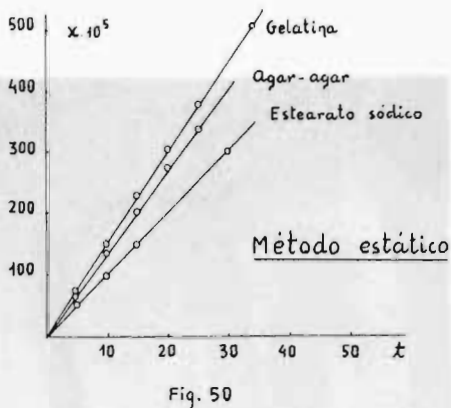
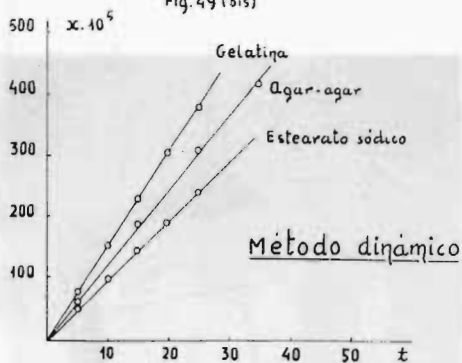
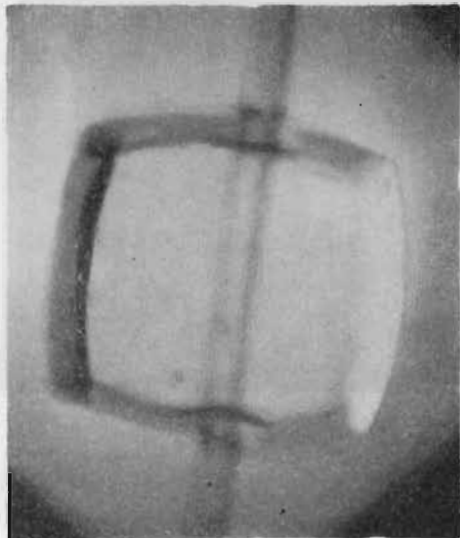
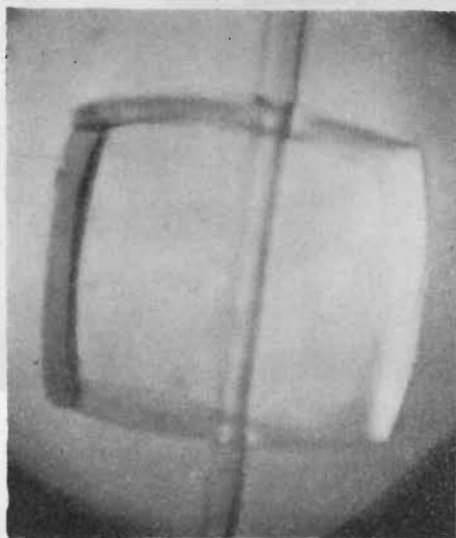
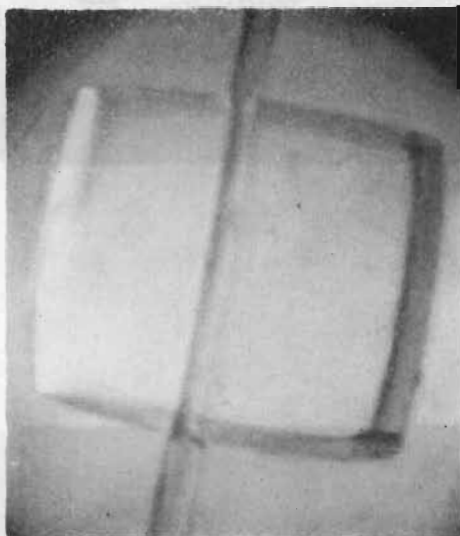
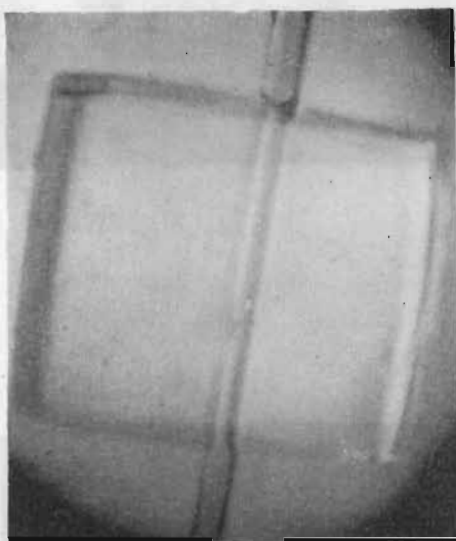
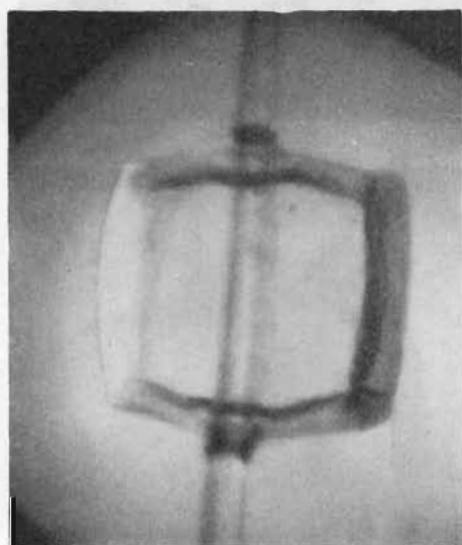
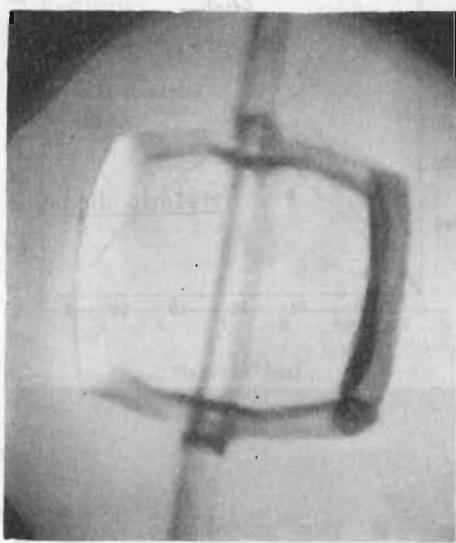
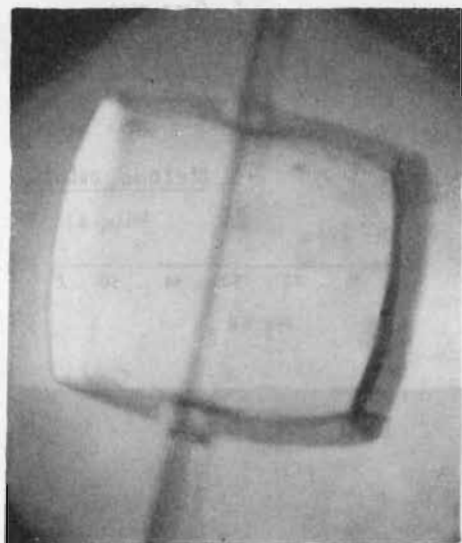


Fig. 50





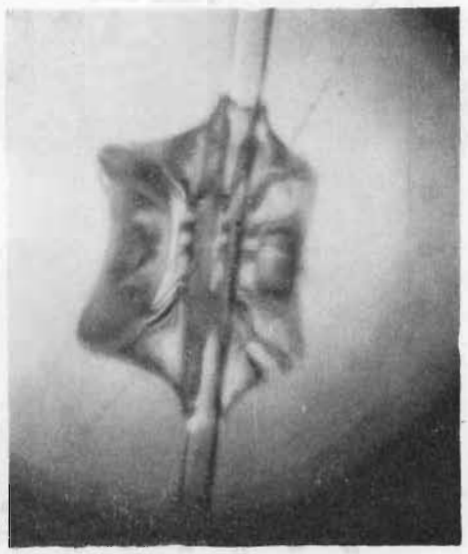
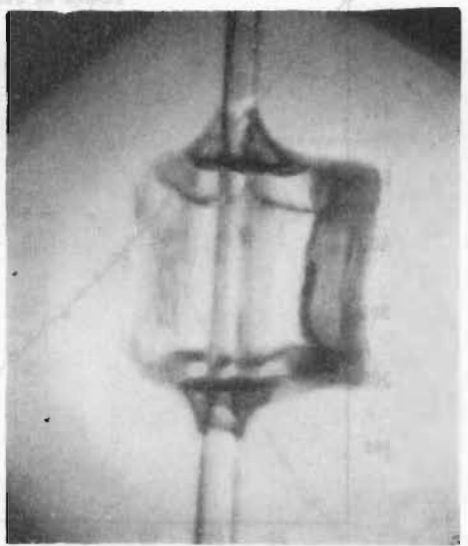
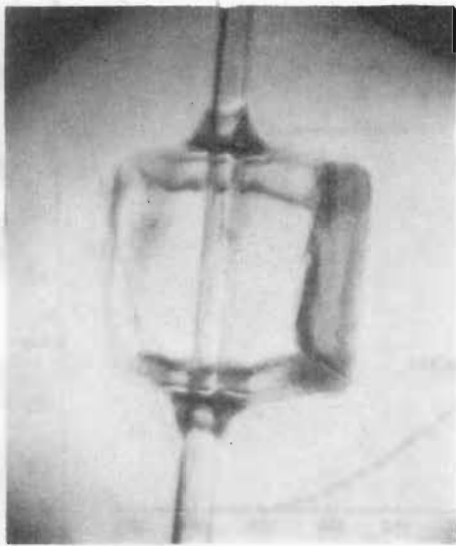


Fig. 51  
Lámina de Gelatina

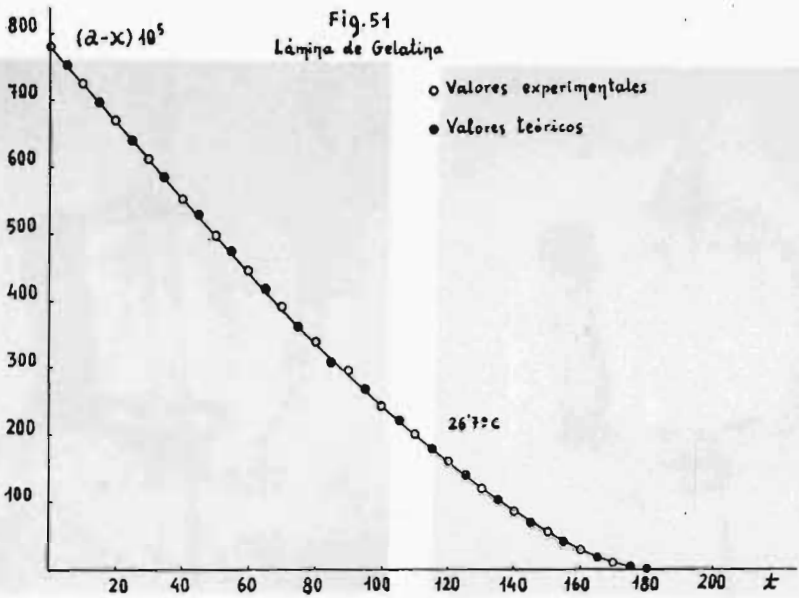


Fig. 52  
Cubo de estearato sódico

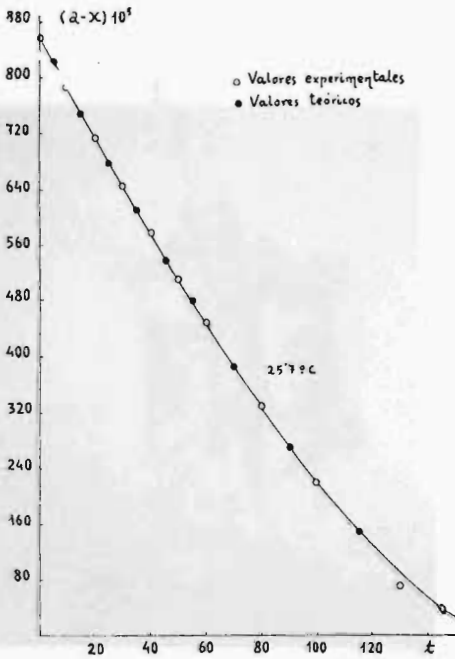


Fig. 53  
Cubo de agar-agar

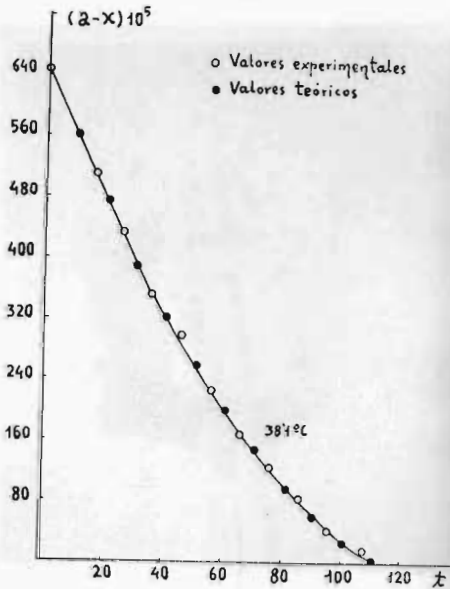


Fig. 54  
Lámina de agar-agar

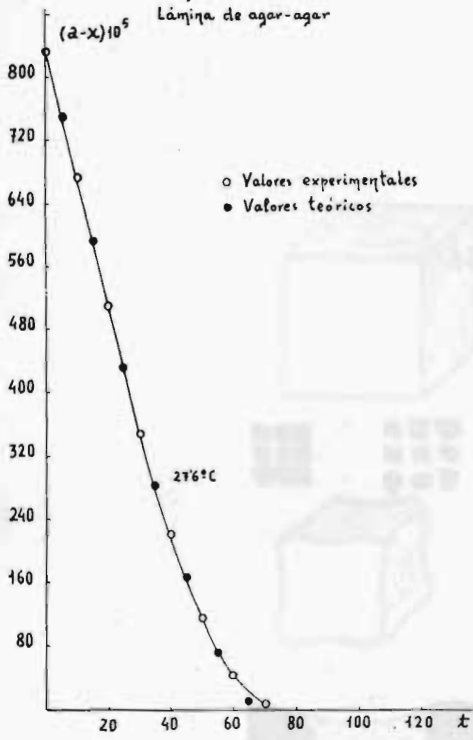


Fig. 55  
Cubo de gelatina

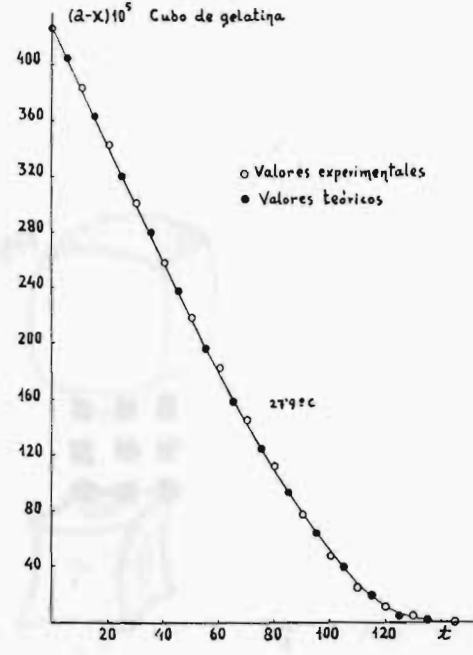
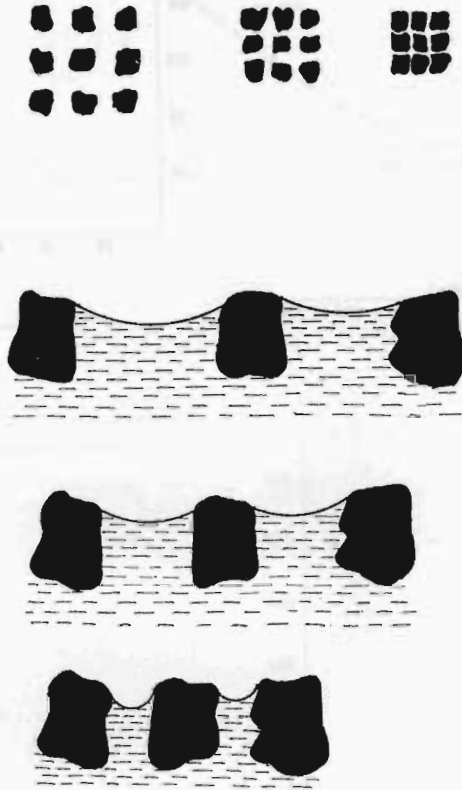
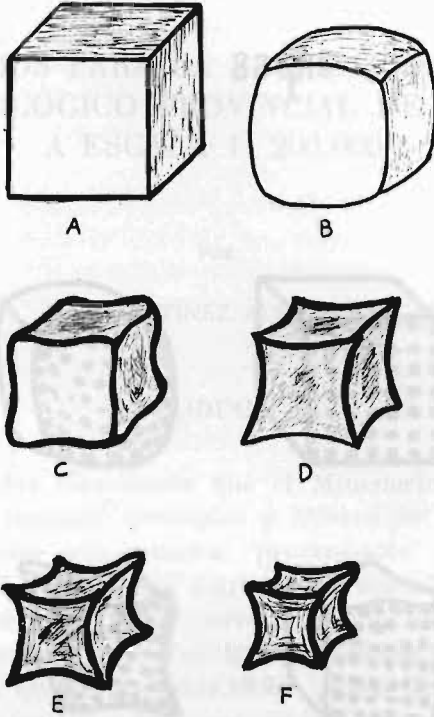


Fig. 56





MECANISMO DE LA CONTRACCION DE LOS CUBOS

Fig. 57

Fig. 58

