



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

“PROPIEDADES COLIGATIVAS”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

FERNANDO ZARZOSA LEÓN

ASESOR: I.Q. GUADALUPE FRANCO RODRIGUEZ

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2000

m344989



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Propiedades Coligativas"

que presenta el pasante: Fernando Zarzosa León
con número de cuenta: 8903251-8 para obtener el TÍTULO de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXÁMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

A T E N T A M E N T E.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 30 de octubre de 2000

PRESIDENTE

I.Q. Guadalupe Franco Rodríguez

VOCAL

I.B.Q. Jaime Flores Minutti

SECRETARIO

I.A. Alfredo Alvarez Cárdenas

PRIMER SUPLENTE

I.A. Rosalía Meléndez Pérez

SEGUNDO SUPLENTE

M.en C. Gloria Cruz León

Agradecimientos

A Dios, nuestro Señor, quién medio la vida y me dio las fuerzas para realizar este trabajo

*"Todo lo puedo en Cristo que me fortalece", Filipenses 4:13**

A mis padres, Fernando y Evelia, como un tributo a su amor, bondad y sacrificios hacia mi

A mis hermanos, Mauricio y Erick, por su amistad, alegría y cariño compartidos

A mis familiares, por aconsejarme y auxiliarme en todo momento

A mis amigos, con quienes he compartido momentos maravillosos en mi vida

A mis maestros, en reconocimiento a su difícil labor, en especial a la I.Q. Guadalupe Franco Rodríguez, por su solidaridad, dirección y empuje

A la Universidad Nacional Autónoma de México, y en especial a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por haberme dado más que conocimientos

A la Comisión Federal de Electricidad, por los recursos brindados durante la elaboración de esta tesis

A mis sinodales, por su apoyo y comprensión

* La Santa Biblia, Versión Reina-Vaiera 1960, Sociedades Bíblicas Unidas, Corea, 1996

PROPIEDADES COLIGATIVAS

Objetivos	2
Introducción	3
I Soluciones	5
I.1 Descripción de las soluciones	5
I.2 Concentración de las soluciones	6
I.3 Interacción de las partículas en las soluciones	9
I.4 Teoría de las soluciones	12
I.5 Termodinámica de las soluciones	13
I.6 Soluciones ideales	14
I.7 Termodinámica de las soluciones ideales	18
II Propiedades Coligativas	23
II.1 Descenso de la presión de vapor	24
II.2 Descenso del punto de congelación	25
II.3 Aumento del punto de ebullición	31
II.4 Presión osmótica	33
III Propiedades Coligativas Aplicadas a los Alimentos	38
III.1 Importancia en la industria de los alimentos	38
III.2 Descenso de la presión de vapor en los alimentos	39
III.3 Descenso del punto de congelación y la actividad	41
III.4 Aumento del punto de ebullición en alimentos líquidos	48
III.5 Osmosis inversa	63
III.6 Filtración	75
III.6.1. Fabricación	77
III.6.2. Retención de partículas	79
III.6.3. Características de flujo	79
III.6.4. Otros conceptos generales	81
IV Métodos experimentales propuestos	89
IV.1 Presiones de vapor	89
IV.2 Disminución del punto de congelación	91
IV.3 Elevación del punto de ebullición	93
IV.4 Presión osmótica en alimentos	94
V Comentarios	97
Conclusiones	99
Bibliografía	100

Objetivos

1. Objetivo general.

1.1. Fundamentar teóricamente la existencia y aplicación de las propiedades coligativas a los alimentos.

2. Objetivos particulares.

2.1. Revisar y analizar de forma teórica cada una de las propiedades coligativas, así como de conceptos termodinámicos relacionados.

2.2. Comparar y analizar las características de cada una de las propiedades coligativas.

2.3. Identificar cada una de las fuentes de información relacionadas a los fenómenos coligativos.

2.4. Determinar la influencia y las aplicaciones industriales de las propiedades coligativas.

2.5. Establecer métodos experimentales para justificar la aplicación de las propiedades coligativas a los alimentos.

Introducción

En México, así como en casi todo el mundo, la industria de los alimentos representa un área ampliamente estudiada, sin embargo, no lo es tanto desde el punto de vista termodinámico.

Debido a la constante y creciente demanda de alimentos mejor conservados, el estudio de los fenómenos como las propiedades coligativas adquiere importancia y utilidad. No obstante, la inmensa variedad de alimentos, producto de las más sencillas como las más exóticas combinaciones y preparaciones, nos puede dar un panorama como bien lo indica la palabra: inmenso. A pesar de esto, podemos comenzar el análisis con conceptos fisicoquímicos y termodinámicos.

Ya sean de origen animal o vegetal, básicamente la gran mayoría de los alimentos son material que contiene en mayor o menor cantidad agua. Esto nos indica que se tratan de sistemas acuosos, a pesar de la apariencia que tengan en su forma normal (frutas, verduras, carnes, cereales). Como todo los sistemas acuosos, se manifiestan diversas características importantes, tales como el estudio de la solución ideal. Este modelo, a pesar de no representar a muchos sistemas acuosos, es de gran utilidad y sirve de base para la comprensión de fenómenos más específicos. Con este pretexto, se podría hacer un estudio sobre la aplicación de este modelo, a una gran cantidad de alimentos, en la más variada cantidad de presentaciones, lo cual nos exigiría una gran cantidad de tiempo, así como la inversión importante de recursos. La relación que tiene el agua con la materia sólida en un alimento es muy variada y genera toda una serie de conceptos que son utilizados para la explicación, desarrollo y cálculos en la industria. Es muy común hablar acerca de conceptos como presiones de vapor, diversas expresiones de la concentración, no nada más en industrias alimentarias, sino también en sectores como el petroquímico y hasta en el siderúrgico, donde muchos de los conceptos y diagramas son aplicables a sistemas, como las aleaciones. Es lógico considerar la relación que existe entre la química y la física en estos fenómenos, además la influencia que tienen en aspectos biológicos. Para la explicación del fenómeno de manera más abstracta recurrimos a la termodinámica. Un vistazo conciso del tema se muestra en el capítulo I.

Las propiedades coligativas tienen un punto de partida común: el potencial químico. Esta propiedad termodinámica que se ve afectada por la cantidad de partículas en un sistema y es razón para diversos desarrollos y explicaciones en este texto. Convencionalmente son cuatro: descensos de la presión de vapor, de la temperatura de congelación, aumento de la temperatura de ebullición y la presión osmótica. Las cuatro tienen una amplia aplicación en la industria en general y hasta en la vida doméstica. El agregarle sal de mesa al hielo para enfriar más, agregar soluciones anticongelantes a los sistemas de enfriamiento de los automóviles, la elaboración de productos lácteos, son una minúscula muestra de la gran aplicación de estas propiedades, que por ser tan comunes, pueden pasar desapercibidas. El estudio de cada una de estas propiedades se hace en el marco del modelo de la solución ideal de Raoult y la segunda ley de la termodinámica. Como producto de estas relaciones, se muestran modelos matemáticos, que nos sirven, entre otras

cosas, para la determinación de pesos moleculares. La explicación detallada de estos aspectos se enuncia en el capítulo II.

La explicación de la aplicación de los modelos, así como de los conceptos anteriormente mencionados, es el objeto del capítulo III. El pretexto ahora es la conservación de los alimentos, como un factor importante en la industria. Y es un buen pretexto, ya que a nadie le gusta ni le beneficia el consumir productos caducos o con una frescura y tiempos de preparación dudosos. Existen zonas del planeta donde la diversidad animal y vegetal permite el consumo seguro de alimentos con respecto a los tiempos de traslado y almacenamiento. Pero, también existe la contra parte: zonas donde las especies del lugar son limitadas, o en el peor de los casos, son escasas, debido a factores como el clima, tecnologías de producción, organización, etcétera. Para estos casos, la aplicación de las propiedades coligativas en la conservación de los alimentos se hace palpable como una alternativa, además de acoplarse perfectamente con el uso y perfeccionamiento de equipos de conservación, traslado, que en la mayoría de los casos, su adquisición representa costos muy importantes. Así como es importante la conservación, la elaboración tiene obviamente su trascendencia. En la elaboración de los alimentos se requieren procesos a altas temperaturas, lo que nos puede generar un problema de descomposición. Debido a que la materia orgánica tolera intervalos muy limitados de temperatura, el control sobre esta variable de proceso se debe hacer sin sacrificar la calidad de los productos. Además, tenemos que considerar que los costos generados por el consumo de energéticos para el aumento y control de temperaturas no son bajos. Por esto, es importante aprovechar fenómenos como las propiedades coligativas para el desarrollo de procesos eficientes y rentables. Como una alternativa a el problema energético que implican los cambios de fase, como es el caso de la ebullición o la congelación, tenemos como una buena alternativa el uso de membranas y del fenómeno osmótico en la fabricación de diversos alimentos. El desarrollo y perfeccionamiento de materiales poliméricos ha beneficiado a esta técnica, teniendo una de sus mayores aplicaciones en la producción de agua de calidad confiable, y por lo tanto repercute en la producción de alimentos líquidos, como las bebidas de diversos tipos. Su influencia se ha ampliado bastante, dando como resultado variadas opciones, que van desde configuraciones de equipos de proceso, adaptadas a las necesidades de espacio, velocidad y volúmenes de producción, hasta materiales sumamente especiales, los cuales no existían antes.

Como se ha mostrado, las propiedades coligativas no son algo sin importancia. Su estudio puede traer frutos importantes, sobre todo con una aplicación práctica, siendo fenómenos que no son difíciles de entender ni de poner en practica. Esto nos genera la inquietud de proponer metodos sencillos que nos den un panorama más claro, no tan teórico sobre el tema, sin pretender recurrir a materiales y equipos sofisticados, pero que nos ayuden en un futuro a entender, desarrollar y aplicar lo relacionado a los fenómenos coligativos.

I Soluciones

I.1 Descripción de las soluciones

Las soluciones tal como las conocemos son combinaciones de sustancias, entre las que existen vínculos de tipo físico y químico, las cuales forman una fase homogénea. De manera similar las podemos definir como el resultado del reacomodo molecular de una a más especies químicas confinadas o contenidas en un recipiente.

Es importante mencionar que para una fase homogénea, la concentración es constante en toda la extensión de la misma, por lo que se caracteriza por tener una ecuación de estado propia.

Existen diferentes tipos de soluciones, ya sea en fase sólida, líquida o gaseosa:

Soluciones en fase sólida: se dan en el caso de las aleaciones, (acero, latón, bronce, etc.), polímeros y algunos casos de asbestos y morteros.

Soluciones de fase líquida: son aún más comunes y van desde una simple salmuera (sólido en líquido), hasta lociones para el cuerpo (líquido en líquido), además de los más diversos productos alimenticios, como las bebidas embotelladas (en algunos casos se tratan de soluciones líquido-gas) y demás.

Soluciones en fase gaseosa: son más difíciles de observar, sin embargo, el aire no es más que una combinación de O_2 , N_2 y trazas de otros gases en fase homogénea, es decir, una solución.

Es de uso común la designación de los componentes de una solución, tales son:

Soluto: Es aquella especie la cual se incorpora en una sustancia (solvente) con la suficiente capacidad de permanecer en su fase original. Tal incorporación se da, ya sea por medios mecánicos (agitación), o por medios de tipo químico (calor, electricidad, luz, etc.). La sal, el azúcar, saborizantes, chocolate son solutos domésticos clásicos.

Solvente: Lo podemos definir como el medio que puede tolerar, bajo ciertas circunstancias, la incorporación de sustancias distintas en composición y características a su estructura. Ejemplos de lo anterior no son pocos: el agua, la gasolina, el alcohol, etc. Los usos de tales sustancias son igualmente variados: lavado de ropa, desengrasado, preparación de reactivos, etc.

Otra clasificación muy común para las soluciones es aquella que las divide en dos grandes grupos:

Soluciones electrolíticas: se caracterizan por que el soluto al contacto con el solvente se ioniza, es decir, se divide en especies atómicas o moleculares con carga (Cl^- , Na^+ , NO_3^- , H^+ , OH^- , etc.), lo anterior favorece que dichas soluciones sean buenas conductores de la electricidad. Ejemplos de tales soluciones son las formadas por sales inorgánicas en medios acuosos.

Soluciones no electrolíticas: los solutos sufren una separación, sin embargo, las interacciones de las moléculas del soluto y del solvente son distintas, por lo que no estas no son buenos conductores de la corriente eléctrica. El caso más común que se conoce es el de las soluciones azucaradas.

1.2 Concentración de las soluciones

Existen diversos parámetros de estado que son fundamentales para la definición y formación de una solución, tales parámetros son la composición, la presión y la temperatura.

Dependiendo del propósito, la concentración de una solución se puede expresar de diversas formas, dentro de las más comunes tenemos:

Con base al peso

- 1.- Porcentaje en peso, % peso.
- 2.- Peso de sustancia disuelta entre peso de cada constituyente.
- 3.- Peso de sustancia disuelta entre peso total de disolución.
- 5.- Fracción molar, χ .
- 6.- Molalidad, número de moles de sustancia en un kilogramo de solvente, m.

Con base al volumen

- 1.- Porcentaje de sustancia disuelta, %v/v.
- 2.- Peso de sustancia entre volumen de solución.
- 3.- Molaridad, moles de sustancia en un litro de solución, M.
- 4.- Normalidad, número de equivalentes de sustancia en un litro de solución, N.

De los tipos citados arriba, los que se expresan con base al peso son independientes de la temperatura, mientras las que se basan en el volumen variarán de acuerdo al comportamiento térmico del solvente y de la solución en general.

Como se puede ver, la concentración de x componente es la cantidad de tal componente (soluto), en la totalidad de sustancias relacionadas (solvente o solvente más soluto).

La relación que existe entre los términos soluto y solvente en una solución se pueden catalogar por la apariencia física que este presente, bajo los siguientes términos:

Sobresaturación: Aquel momento en el que el solvente ha disuelto todo el soluto que sus propiedades le han permitido, manteniendo el estado de homogeneidad dentro de la solución.

Insaturación: Es cuando un solvente tiene la capacidad de seguir disolviendo soluto o solutos, sin que se manifieste la aparición de dos o más fases.

Sobresaturación: se trata de un estado inestable en el que la capacidad del solvente de ve inferior a la cantidad de soluto agregado.

Los conceptos antes mencionados dependen a su vez de ciertos factores, tales como la temperatura, la cual si manifiesta un incremento favorece la disolución en la mayoría de los casos; la presión, importante sobre todo en soluciones gaseosas, y por supuesto el tipo y naturaleza del soluto y solvente.

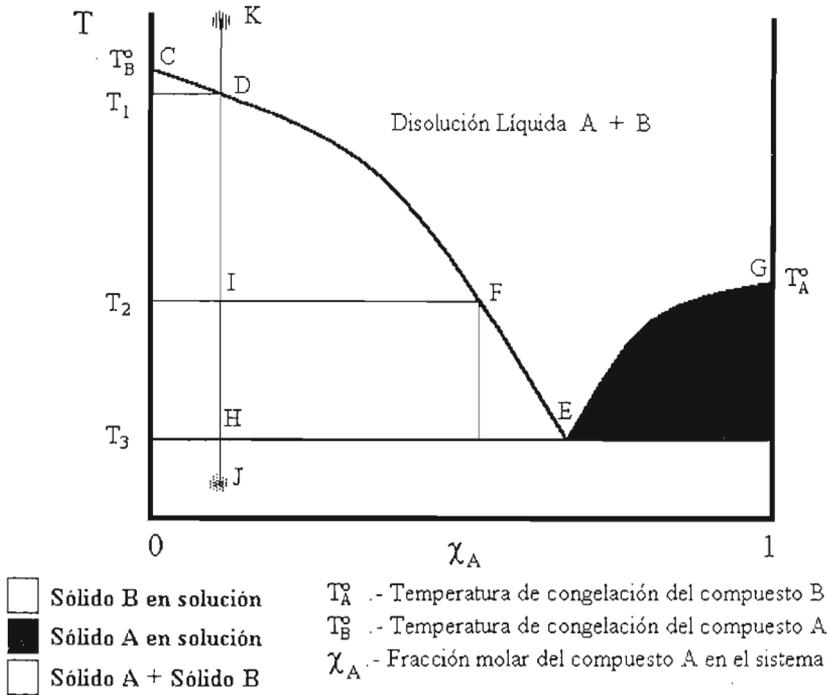


Figura 1. Diagrama de fases para un sistema binario en solución.¹

En la figura 1 se puede apreciar la influencia que tiene la temperatura en un sistema binario, una disolución de los componentes A y B, donde se notan claramente cuatro zonas: disolución líquida, Sólido A + Sólido B, Disolución + Sólido B, Disolución + Sólido A.

Cuando se tiene una baja temperatura, T_3 , la zona que se encuentra por debajo de tal temperatura contiene a los compuestos A y B en forma sólida; el segmento que parte del punto C hasta el punto E delimita otra zona donde se encuentra el Sólido B y la disolución. El segmento que va del punto E hasta el punto G delimita la zona donde se ubica la disolución y el sólido A. El área restante es aquella donde se ubica la disolución completa.

A altas temperaturas es notorio que se presenta con mayor facilidad la disolución líquida completa sin que exista sobresaturación.

¹ LEVINE, Ira, Fisicoquímica, McGraw-Hill Latinoamericana, México 1978, pág 394.

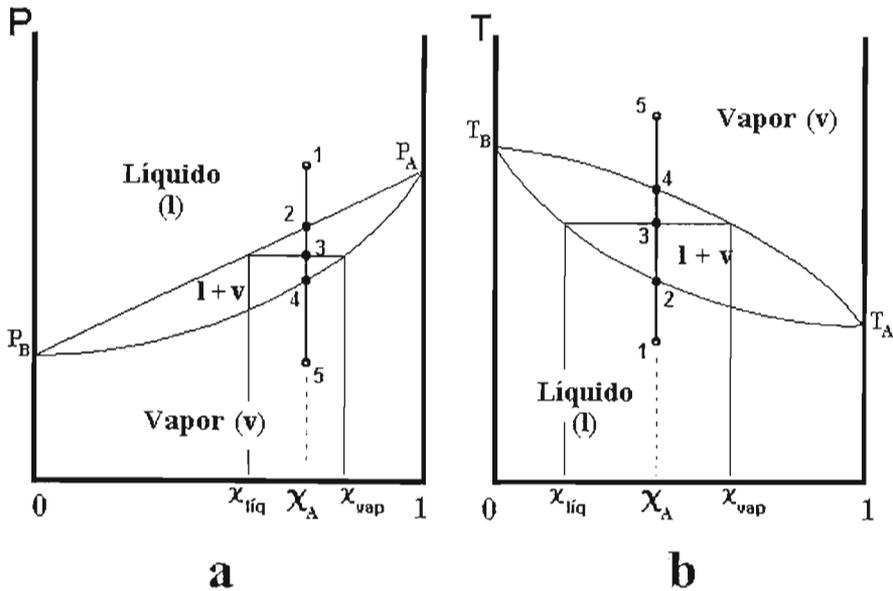


Figura 2. Diagramas de fases líquido-vapor vs composición para una solución ideal: **a** a temperatura constante; **b** a presión constante.²

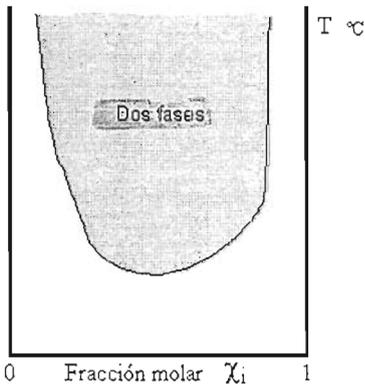
En la figura 2 se muestran dos diagramas de fase binarios. En estos diagramas se representan las zonas de presencia de los componentes así como de la fase presente a determinada condición, temperatura o presión, siendo los parámetros P_A , P_B , T_A , y T_B las temperaturas y presiones de vapor de los componentes puros. Esto es de gran utilidad en el diseño de equipo de evaporación y destilación, ya que nos sirve para estimar las concentraciones presentes de cada componente en las fases, con base a las curvas de equilibrio graficadas.

Ejemplificado la estimación de las concentraciones se considera el proceso 1-2-3-4-5 a temperatura, presión y composición global constante, mostrado en los diagramas. Partiendo de una solución líquida (1), a la que se le incrementa la temperatura o disminuye la presión (según sea el diagrama), llegando a un punto donde el líquido comienza a ebullición o vaporizar (2), posterior a esto empiezan a coexistir líquido y vapor (3) hasta el momento en el que la energía aplicada al sistema a transformado totalmente el líquido en vapor (4), a partir de tal punto solo se presentara la fase vapor (5). El análisis de la concentración en estos sistemas se puede evaluar con la ayuda de las curvas de equilibrio líquido vapor como ya se ha mencionado. Para un punto (3) donde se presentan las dos fases, existen distintas composiciones tanto de vapor como de líquido. La evaluación se puede efectuar de manera sencilla calculando tales composiciones de las curvas de equilibrio, de otra forma, se recurre al diagrama, trazando líneas horizontales (T y P constantes según sea el diagrama) que se interceptan con las curvas de equilibrio. En este punto

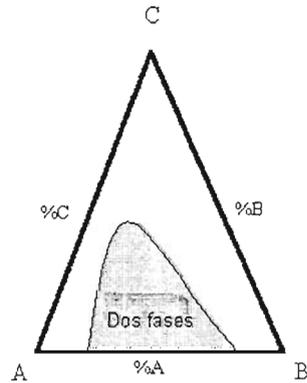
² LEVINE, Ira, *Fisicoquímica*, McGraw-Hill Latinoamericana, México 1978, pág. 388.

de intersección se trazan otras líneas verticales para conocer la composición del componente A tanto en la fase vapor como en la líquida. La composición del componente B se conoce realizando los cálculos correspondientes o escalando el diagrama en función de la composición de B.

Los compuestos de naturaleza química similar son fácilmente combinables, por lo tanto las soluciones de este tipo son más estables. Esto se ve reflejado en soluciones de tipo líq-líq, tal es el caso de la combinación etanol-agua, ambos claramente similares, tanto en apariencia como en componentes (ambos con el grupo OH⁺), consistencia, polaridad, etc. En tales circunstancias, (líq-líq) se dice que son *miscibles* y cuando se da un caso como el del aceite en agua se dice entonces que son prácticamente *inmiscibles*. Obvio es considerar que existen estados intermedios de miscibilidad y que además se pueden presentar en sistemas multicomponentes.



A) Diagrama de fases para dos componentes



B) Diagrama de fases para tres componentes

Figura 3. Diagramas de fases para sistemas líquido-líquido.³

Como se puede notar en la figura 3, la temperatura y la composición son factores que determinan el grado de miscibilidad de una solución.

1.3 Interacción de las partículas en las soluciones

Actualmente, con base a estudios de la dispersión de los rayos X y la luz visible, los líquidos se consideran como un estado de estructura cristalina, intermedio entre los sólidos y los gases.

Tales estructuras, se suponen como estructuras cristalinas ordenadas bajo movimiento continuo: un movimiento caótico, en el que una molécula al cambiar de lugar es sustituida por otra en su misma posición. Este "ordenamiento" depende, obviamente, de factores como la

³ Ibidem, pág 393.

presión y sobre todo la temperatura, la cual al incrementarse produce un mayor movimiento molecular y aún más al acercarse al punto crítico.

Lo anterior nos lleva a pensar en un estado de microheterogeneidad: existencia de agrupaciones de moléculas del mismo elemento bajo un orden cuasicristalino. Esto es una aportación más al carácter estadístico de los estados líquido y gaseoso, donde se forman zonas de mayor concentración y por consecuencia, otras de menor.

Un caso muy interesante lo presentan las soluciones. Tanto en el caso de las soluciones electrolíticas como en el caso de las no-electrolíticas, la estructura de las moléculas constituyentes determina los tipos de interacciones presentes.

Generalmente las interacciones entre las moléculas de líquidos puros se denominan como interacciones de Van der Waals, las cuales se basan en la afinidad eléctrica entre las moléculas. La energía de atracción (o de repulsión) es “aproximadamente inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia entre las moléculas”⁴. Un enlace de este tipo son los puentes o enlaces de hidrógeno, (los cuales son muy comunes en las soluciones acuosas), que son producidos por la atracción electrostática del protón de una molécula hacia un anión o átomo electronegativo, (generalmente flúor, oxígeno, nitrógeno y cloro). Tales atracciones caracterizan las soluciones de tipo electrolítico, donde las sustancias inmersas en un solvente (sales en agua, por ejemplo), se “separan” formando iones los cuales tienen carga eléctrica, tal es el caso del cloruro de sodio en agua, formándose Na^+ y Cl^- .

En el caso de las soluciones de tipo no-electrolíticas, las interacciones de Van der Waals actúan de distinta forma. La solubilidad de los compuestos de tipo no-electrolítico depende de que las moléculas de tales compuestos contengan átomos o cargas parciales que permitan lazos electrostáticos. Tal es el caso de la solvatación y la formación de micelas (véase fig. 4). Estos fenómenos se refieren a la unión de una molécula de soluto con la de solvente, donde parte de la molécula del soluto puede tener repulsión hacia la molécula de solvente por lo que la unión entre ambas se condiciona a cierto alineamiento y por lo tanto, “recubrimiento” de la molécula de soluto.

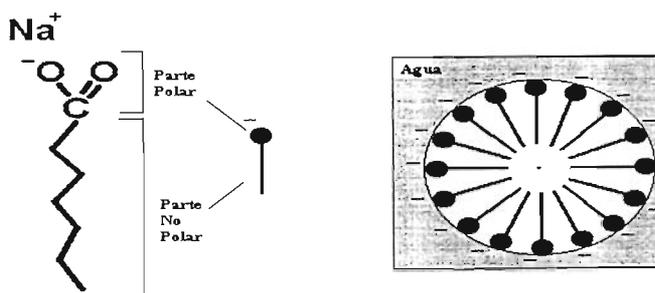


Figura 4. Formación de una micela de jabón en agua.⁵

⁴ GUERASIMOV, Y., DREVIN, V., ERIOMIN, E., Curso de Química Física, Tomo I, Ed. MIR, Moscú, URSS pág. 171.

⁵ LEHNINGER, Albert L., Bioquímica, Ed. Omega, España, 1974, pág 43.

El agua dispersa o disuelve muchas sustancias gracias a su naturaleza dipolar. Muchas sales cristalizadas y otros compuestos iónicos se disuelven con facilidad en el agua, pero son casi insolubles en los líquidos no polares, tales como el cloroformo o el benceno.

La solvatación iónica se ve favorecida también por la tendencia del disolvente a oponerse a la atracción electrostática entre los iones positivos y negativos, que viene expresada por la constante dieléctrica.

<i>Compuesto</i>	<i>Cte.</i>
Agua	80
Metanol	33
Etanol	24
Acetona	21.4
Benceno	2.3
Hexano	1.9

Tabla 1. Constantes dieléctricas de algunos líquidos a 20 °C.⁶

Una segunda clase de sustancias que se disuelven en el agua con facilidad, comprende compuestos no iónicos, pero de carácter polar, tales como los azúcares, los alcoholes sencillos, los aldehidos y las cetonas. Su solubilidad se debe a la tendencia de las moléculas de agua de establecer enlaces de hidrógeno con grupos funcionales polares, tales como los grupos hidroxilo de los azúcares y de los alcoholes y el átomo de oxígeno del grupo carbonilo de los aldehidos y de las cetonas, (véase fig. 5).

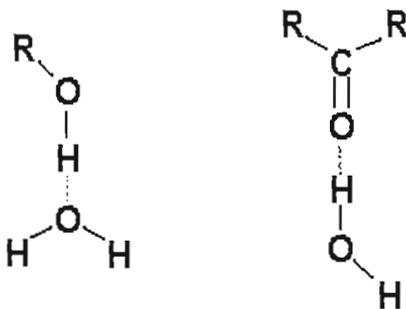


Figura 5. Enlaces de Hidrógeno con el grupo hidroxilo y carbonilo.⁷

⁶ Ibidem pág 42

⁷ Ibidem pág 41

1.4 Teoría de las soluciones

Inicialmente las soluciones fueron consideradas como un proceso meramente químico. Para Mendeleiev, esto era cierto, excepto en el caso de la mezcla de líquidos similares, como lo son algunas mezclas de hidrocarburos. Entre 1870 y 1880, el físico Alexeiev expuso que el carácter de las soluciones era meramente físico, resultado del movimiento molecular y cohesión de las moléculas, dejando en segundo plano la relación química, que sin embargo, no la descartaba del todo. Estas "discrepancias" entre las opiniones anteriores sentaron las bases de los estudios posteriores de las soluciones.

En los años posteriores, se desarrollaron con éxito estudios sobre las soluciones diluidas, a cargo de Van't Hoff, Arrhenius y Ostwald, con lo que se generó la primera teoría cuantitativa de las soluciones, basada en la idea de que la sustancia disuelta se expandía como un gas en un solvente inerte.

Sin embargo, la teoría de Van't Hoff-Arrhenius sólo era válida para soluciones diluidas, debido a las innegables interacciones de los componentes dentro de la solución.

En 1923, P. Debye y E. Hückel dedujeron una expresión teórica de coeficientes de actividad aplicada a las soluciones. La deducción se fundamenta en dos leyes que describen las interacciones existentes entre los iones de un compuesto electrolítico: 1) la Ley de Coulomb: donde se manifiesta que la fuerza de atracción o repulsión que presentan dos cargas es inversa al cuadrado de la distancia entre ellas; y 2) la Ley de distribución de Boltzmann: que describe la tendencia de la agitación térmica a contrarrestar los efectos eléctricos.

Es un hecho que las disoluciones electrolíticas están alejadas de la idealidad debido a las interacciones electrostáticas entre sus iones. Como la interacción coulombica tiene un valor igual al inverso de la distancia media entre los iones, se puede considerar como la causa principal de tal desviación de la idealidad.

La distribución de iones en una solución no es uniforme. Esto es, los iones positivos y negativos se encuentran más cerca unos de otros por la atracción que existe entre ellos. En general, las soluciones son eléctricamente neutras, sin embargo, en las inmediaciones de un ion dado existe un exceso de iones de carga opuesta. Básicamente, la teoría de Debye-Hückel se acepta que, dependiendo de la carga de los iones, se asigna un valor al coeficiente de actividad, el cual se desvía de la unidad en proporción de la carga. Importante es mencionar que todos los iones de la misma carga tienen la misma actividad, independientemente de sus concentraciones individuales.

Actualmente, no existe una teoría general que explique cuantitativamente el comportamiento de las soluciones de cualquier concentración. Sin embargo, existen los modelos para casos particulares, para soluciones diluidas, sustancias no polares y moléculas de forma prácticamente esferoidal, que son ampliamente utilizadas.

1.5 Termodinámica de las soluciones.

La formación de soluciones es un proceso espontáneo. Si tal proceso se da a temperatura y presión constantes, la energía libre de Gibbs disminuirá en el equilibrio. Esto es debido a la disminución de la concentración que se da al combinar uno o varios componentes al formar una solución. Lo anterior se muestra de acuerdo a la siguiente expresión:

$$G = G_{M1}n_1 + G_{M2}n_2 + \dots \dots \dots I.5.1$$

Donde G_M son las energías libres molares parciales de la solución y n son la cantidad de moles de cada uno de los componentes en el sistema.

Así como la energía interna (U), volumen (V) y la entalpía (H), la energía libre de Gibbs (G) se trata de una propiedad extensiva: dependen de la cantidad de masa en el sistema.

Partiendo de la definición de la energía libre de Gibbs, con base a las cantidades n de los componentes i :

$$G = H - TS \dots \dots \dots I.5.2$$

$$(\delta G / \delta n_i)_{T,P,n} = (\delta H / \delta n_i)_{T,P,n} - T(\delta S / \delta n_i)_{T,P,n} \dots \dots \dots I.5.3$$

Como se ve, cada una de las derivadas parciales se toma con respecto a n_i , manteniendo constantes la composición, la temperatura y la presión, por lo que G y H se pueden expresar como propiedades molares parciales. Realizando una diferencial total de la energía libre de Gibbs $G = G(T,P,n_i)$ es:

$$dG = (\delta G / \delta T)_{P,n_i} dT + (\delta G / \delta P)_{T,n_i} dP + \sum (\delta G / \delta n_i)_{T,P,n} \dots \dots \dots I.5.4$$

Si aplicamos la primera y segunda ley de la termodinámica en la definición de la energía libre de Gibbs, tenemos la siguiente expresión:

$$dG = VdP - SdT \dots \dots \dots I.5.5$$

Relacionando las ecuaciones I.5.4 y I.5.5 tenemos lo siguiente:

$$(\delta G / \delta T)_{P,n_i} = -S \dots \dots \dots I.5.6$$

$$(\delta G / \delta P)_{T,n_i} = V \dots \dots \dots I.5.7$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum (\delta G / \delta n_i)_{T,P,n} dn_i \dots \dots \dots I.5.8$$

donde el término $(\delta G / \delta n_i)_{T,P,n}$ se le conoce con el nombre de potencial químico μ_i (energía molar parcial de Gibbs):

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \dots\dots\dots I.5.9$$

De manera similar se puede analizar la energía interna, U:

$$dU = Tds - PdV + \sum (\delta U/\delta n_i)_{s,v,n} dn_i \dots\dots\dots I.5.10$$

Relacionando la energía libre de Gibbs con la energía interna tenemos:

$$G = U + PV - TS \dots\dots\dots I.5.11$$

Diferenciando y aplicando la ecuación II.5.9:

$$dG = dU + PdV + VdP -Tds -SdT \dots\dots\dots I.5.12$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum (\delta U/\delta n_i)_{s,v,n} dn_i \dots\dots\dots I.5.13$$

Para concluir se puede demostrar que:

$$\mu_i = (\delta U/\delta n_i)_{s,v,n} = (\delta G/\delta n_i)_{T,P,n} = (\delta H/\delta n_i)_{s,P,n} \dots\dots\dots I.5.14$$

Es importante señalar que el potencial químico se asocia con la energía libre de Gibbs debido a que generalmente se trabaja con sistemas a temperatura y presión constantes.

$$\mu_i = G_{M_i} \dots\dots\dots I.5.15$$

1.6 Soluciones ideales

Como todos los modelos ideales, este nos explica el comportamiento de las soluciones mediante consideraciones, algunas alejadas de la realidad, sin embargo son útiles en la elaboración de expresiones matemáticas y el manejo de las leyes termodinámicas.

El químico y físico Francois-Marie Raoult formuló un modelo que describe el comportamiento de las soluciones, donde afirma:

“Las disoluciones equimolares de diferentes cuerpos en una misma cantidad de un disolvente determinado poseen los mismos puntos de ebullición y de congelación”⁸

$$y_i P_i = \chi_i P_i^o \dots\dots\dots I.6.1$$

⁸ READER'S DIGEST, Gran Diccionario Enciclopédico Ilustrado, Tomo X, México 1980, pág. 3163.

Para el caso de solutos no volátiles:

$$P_i = \chi_i P_i^\circ \quad \dots\dots\dots 1.6.2$$

Donde:

P_i ; presión del componente i .

P_i° ; presión vapor del disolvente i puro.

y_i ; fracción molar de la fase gaseosa.

χ_i ; fracción molar de la fase líquida.

La ecuación anterior representa la *ley de Raoult*, y se puede representar en la figura 6:

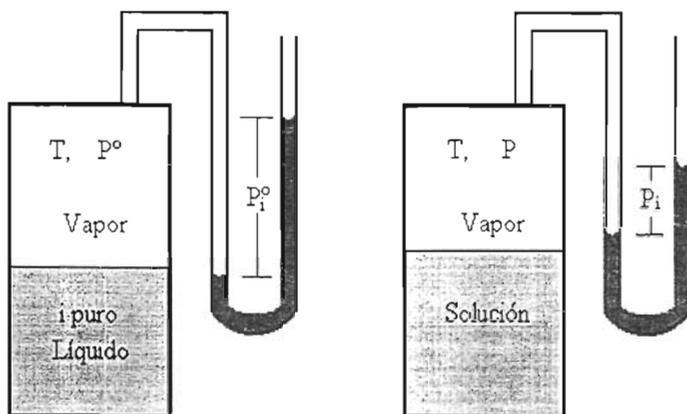


Figura 6. Decremento de la presión de vapor debido a la existencia de un soluto formando una solución.⁹

La dependencia de la presión con respecto a la composición según la ley de Raoult se ilustra en la figura 7. Este comportamiento ideal se puede encontrar en sistemas donde los componentes sean muy similares químicamente. Un ejemplo de esto puede ser el sistema benceno-tolueno.¹⁰

⁹ CASTELLAN, Gilbert W., *Eisicoquímica*, Addison-Wesley Iberoamericana, Tercera edición, E. U. A., 1987. pág. 298.

¹⁰ ATKINS, P. W., *Eisicoquímica*, Addison-Wesley Iberoamericana, 2ª ed., México, 1987, pág. 195.

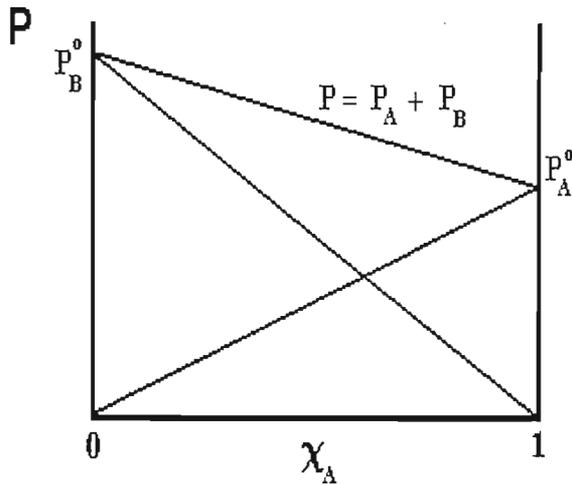


Figura 7. Diagrama de presión vs temperatura para un sistema binario de una solución ideal.¹¹

Otro científico, el químico inglés William Henry, estableció los principios de la disolución de los gases en líquidos:

“...cuando se mantiene constante la temperatura, la cantidad de gas que se disuelve en un líquido es proporcional a la presión ejercida por el gas sobre el líquido.”¹²

$$P_i = \chi_i K_i \dots\dots\dots I.6.3$$

La expresión anterior representa la ley de Henry, donde:

- χ_i ; fracción molar del soluto.
- K_i ; constante de Henry, presión.
- P_i ; presión del gas.

La experiencia nos dice que una solución real mientras más diluida sea su comportamiento se acercara al de una solución ideal.

¹¹ Idem

¹² ENCARTA 98, Microsoft, “ Henry, ley de”, Microsoft Corporation.

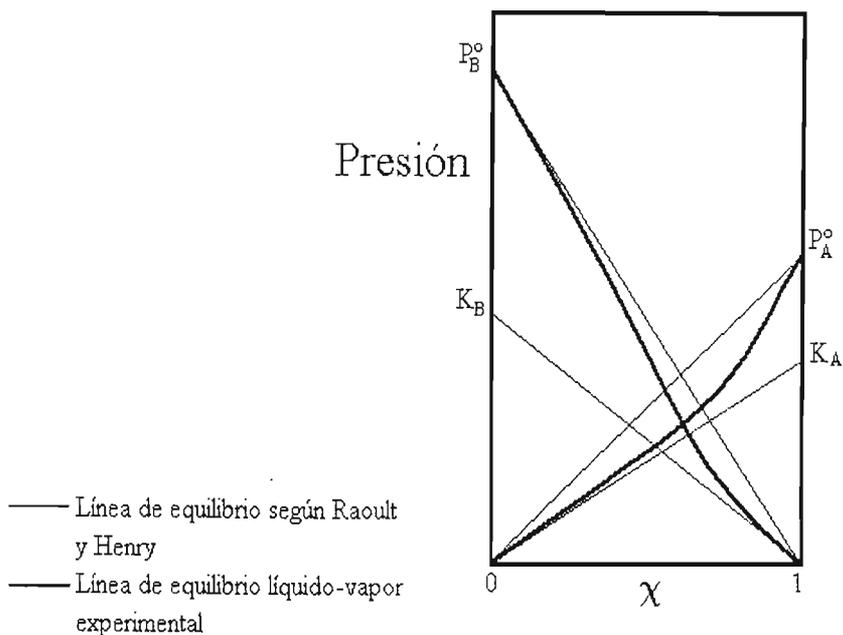


Figura 8. Presiones de vapor experimentales de una mezcla binaria de solventes.¹³

Se pueden observar en la figura 8 que las soluciones que obedecen a la *ley de Henry* son menos ideales que las que obedecen a la *ley de Raoult*, por lo que se les denomina soluciones ideales diluidas.

La *ley de Henry* no es válida cuando el gas es extremadamente soluble en el líquido.

Las constantes de Henry se encuentran reportadas en diversas publicaciones y están basadas en experimentaciones a diferentes condiciones y con diferentes solventes.

En la práctica aunque las soluciones muy diluidas pueden comportarse casi idealmente, según aumenta la concentración del soluto, de igual manera la diferencia medida de P con respecto al valor ideal predicho por la *ley de Raoult*. Como se muestra en la figura 9, tal desviación puede ser "positiva" cuando el incremento en la concentración del soluto causa un descenso en la presión de vapor del disolvente menor que el predicho por la *ley de Raoult*. Por otra parte, esta desviación puede ser "negativa" cuando la adición de soluto causa un descenso de la presión de vapor del disolvente mayor que el esperado por la *ley de Raoult*.

Estas desviaciones nos confirman que existen interacciones moleculares entre el soluto y el solvente, ya sea de atracción o de repulsión.

¹³ ATKINS, P. W., op. cit, pág. 197.

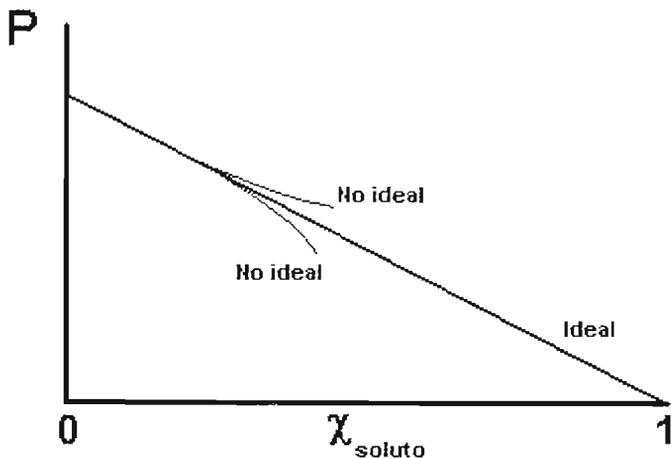


Figura 9. Desviaciones de la ley de Raoult.¹⁴

1.7 Termodinámica de las soluciones ideales

Para el caso de las soluciones, se tratan de sistemas en equilibrio, por lo tanto su energía libre de Gibbs será igual a cero, Sin embargo, tomando en cuenta los potenciales químicos, tenemos que para una solución del componente *i* en equilibrio con su vapor:

$$\mu_{i \text{ soln}} = \mu_{i \text{ vap}} \dots\dots\dots 1.7.1$$

Si el vapor se comporta como un gas ideal, la energía libre de Gibbs será:

$$G_i = G_i^\circ + n_i RT \ln P_i \dots\dots\dots 1.7.2$$

Así también, para los potenciales químicos:

$$\mu_{i \text{ soln}} = \mu_{i \text{ vap}}^\circ + RT \ln P_i \dots\dots\dots 1.7.3$$

Por otro lado, para el caso de un líquido puro en equilibrio con su vapor:

$$\mu_{i \text{ liq}} = \mu_{i \text{ vap}}^\circ + RT \ln P_i^\circ \dots\dots\dots 1.7.4$$

¹⁴ MORRIS, J. Gareth Fisicoquímica para Biólogos, Ediciones REPLASA, México, 1987, pág.65

Si se restan las dos ecuaciones anteriores, se obtendrá la diferencia de los potenciales entre la solución y el material puro:

$$\mu_{i, \text{soln}} - \mu_{i, \text{liq}} = RT \ln (P_i / P_i^\circ) \dots\dots\dots I.7.5$$

Para los gases no ideales, la fugacidad es numéricamente igual a su actividad, debido a que por definición la fugacidad f en el estado estándar de los gases es 1 bar. Lo anterior nos ayuda a expresar el potencial químico en términos de la actividad a :

$$\mu_i = \mu_{i, \text{liq}} + RT \ln f_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \dots\dots\dots I.7.6$$

Como se ha visto, la ley de Raoult es aplicable a soluciones muy diluidas y a mezclas de gases que se comporten idealmente. en este caso, la presión parcial se considera igual a la fugacidad, por lo que comparando las expresiones II.7.5 y II.7.6:

$$a_i = f_i / f_i^\circ = P_i / P_i^\circ \dots\dots\dots I.7.7$$

Donde f_i° es la fugacidad en el estado estándar y es 1 bar y P_i° es un estado de referencia para el componente puro i . Por lo tanto, la actividad a_i es el resultado de la relación de la presión parcial del componente i por encima de la solución, comparado con la presión de vapor del componente puro i a la temperatura del sistema.

Si comparamos la expresión de la *ley de Raoult* (ecuación I.6.1) con la I.7.7, tenemos que:

$$\boxed{a_i = \chi_i} \dots\dots\dots I.7.8$$

Por otro lado, para las demás funciones termodinámicas se tienen diversas relaciones. Recordando la ecuación I.5.7:

$$(\delta G / \delta P)_{T,ni} = V_i \dots\dots\dots I.5.7$$

Sabemos que:

$$\mu = G_M \dots\dots\dots I.5.15$$

$$(\delta \mu / \delta P)_{T,ni} = V_i \dots\dots\dots I.7.9$$

Expresando lo anterior como una diferencia de potenciales resultado de la formación de la solución:

$$(\delta(\mu_i - \mu_i^\circ) / \delta P)_{T,ni} = V_i - V_i^\circ \dots\dots\dots I.7.10$$

Utilizando la actividad, expresada en la ecuación I.7.6, se obtiene:

$$RT(\delta \ln a_i / \delta P)_{T,n_i} = V_i - V_i^\circ \dots\dots\dots I.7.11$$

Si aplicamos esto a la solución ideal (véase ecuación I.7.8), consecuentemente se tiene:

$$V_i = V_i^\circ \dots\dots\dots I.7.12$$

Esto nos indica que el volumen molar parcial de un componente en la solución es igual al volumen molar del componente puro, por lo que no existe un cambio de volumen al formarse la solución, es decir, el volumen de una solución ideal es igual a la suma de los volúmenes molares parciales de todos sus componentes.

Un análisis semejante se puede realizar con la entalpía H. Tomando como base la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$(\delta(\Delta G^\circ/T)/\delta T)_P = -\Delta H^\circ/T^2 \dots\dots\dots I.7.13$$

Si se aplica la expresión I.7.6, se tiene lo siguiente:

$$R (\delta \ln a_i / \delta(1/T))_{P,n_i} = H_i - H_i^\circ \dots\dots\dots I.7.14$$

Si aplicamos el criterio de aplicación a una solución ideal, la derivada parcial es igual a cero, por lo que:

$$\Delta_{soln} H^{id} = (H_i - H_i^\circ) = 0 \dots\dots\dots I.7.15$$

$$H_i = H_i^\circ \dots\dots\dots I.7.16$$

Se puede notar que el comportamiento es similar al volumen. La deducción nos indica que no existe calor de disolución, $\Delta_{soln} H^{id} = 0$, en la formación de una solución ideal.

Para el caso de la energía libre de Gibbs el comportamiento es muy distinto. Debido a que el proceso de formación de una solución es un proceso espontáneo, existe una disminución de la energía libre de Gibbs, y la expresión que nos da la $\Delta_{soln} G^{id}$ es la siguiente:

$$\Delta_{soln} G = G - G^\circ = \sum n_i \mu_i - \sum n_i \mu_i^\circ \dots\dots\dots I.7.17$$

Si aplicamos la definición antes mencionada de la actividad a_i :

$$n_i \mu_i - n_i \mu_i^\circ = n_i RT \ln a_i \dots\dots\dots I.7.18$$

Relacionando las ecuaciones I.7.17 y I.7.18, se tiene:

$$\Delta_{\text{soln}}G = RT (n_1 \ln a_1 + n_2 \ln a_2 + \dots) \dots\dots\dots I.7.19$$

Si seguimos trabajando con soluciones ideales, con base a la expresión I.7.8:

$$\Delta_{\text{soln}}G = RT (n_1 \ln \chi_i + n_2 \ln \chi_i + \dots) \dots\dots\dots I.7.20$$

$$\Delta_{\text{soln}}G = n_i RT (\chi_1 \ln \chi_1 + \chi_2 \ln \chi_2 + \dots) \dots\dots\dots I.7.21$$

Por último tenemos a la entropía. Adaptando la expresión I.5.6 a los desarrollos anteriormente descritos se obtiene:

$$\begin{aligned} (\delta \Delta_{\text{soln}}G / \delta T)_{P,\text{iii}} &= (\delta G / \delta T)_{P,\text{iii}} - \delta(n_1 \mu_1^\circ + n_2 \mu_2^\circ + \dots)_{P,\text{iii}} / \delta T \\ &= -S + n_1 S_1^\circ + n_2 S_2^\circ + \dots = -\Delta_{\text{soln}}S \dots\dots\dots I.7.22 \end{aligned}$$

Diferenciando con respecto a T y sustituyendo de obtiene:

$$-\Delta_{\text{soln}}S^{\text{id}} = \sum n_i R \sum \chi_i \ln \chi_i \dots\dots\dots I.7.23$$

Así la entropía no depende de la temperatura y de la presión. En resumen, se puede deducir que:

$$\Delta_{\text{soln}}G = \Delta_{\text{soln}}H - T \Delta_{\text{soln}}S \dots\dots\dots I.7.24$$

Sin embargo, $\Delta_{\text{soln}}H = 0$, por lo que:

$$\Delta_{\text{soln}}G = -T \Delta_{\text{soln}}S \dots\dots\dots I.7.25$$

Por lo tanto, la energía de una solución es exclusivamente efecto de la entropía. En el caso de que $\Delta_{\text{soln}}G$ sea positiva se formaran dos o más fases, dependiendo del número de componentes del sistema.

Tanto la energía libre de Gibbs, así como la entalpía y la entropía de mezclado se pueden ejemplificar en la figura siguiente:

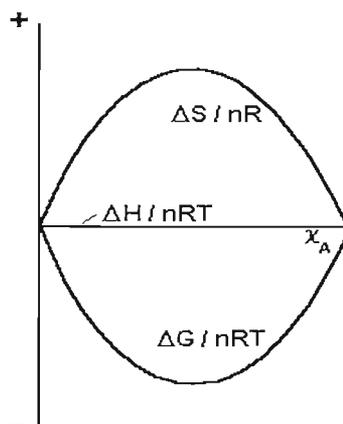


Figura 10. Entropía y entalpía de mezclado para una solución ideal de dos componentes.¹⁵

Como se ve en la figura 10, la entropía de mezclado es positiva y se le considera como la fuerza guía de mezclado, ya que se considera que las moléculas de los componentes se dispersan en el medio disponible. En el caso de la energía libre de Gibbs es negativa e idéntica a la de mezclado de gases ideales y para el caso de la entalpía esta es igual a cero, debido a que se considera que no existen diferencias entre las interacciones moleculares de las mezclas y los materiales puros, además de tratarse de un proceso isocórico.

La idealidad de los gases es un tanto distinta a la de las soluciones. En el caso de los gases se establece que no existen interacciones entre las moléculas. Para el caso de las soluciones si existen las interacciones, sin embargo, se considera que su magnitud es la misma entre moléculas de los materiales puros y entre moléculas distintas dentro de la misma solución.

¹⁵ ATKINS, P. op. cit., pág 195.

II Propiedades Coligativas

Según la bibliografía, la palabra coligativa tiene algunas acepciones:

- *Colligatus . - que significa reunidos: LEVINE¹⁶... Físicoquímica
- *Co.- junto; Ligare.- unir: CASTELLAN¹⁷... Físicoquímica
- *Coligativo.- que depende de la aglomeración: ATKINS¹⁸... Principios de...

Como se puede notar, todas las acepciones son similares y van encaminadas a definir las propiedades coligativas como aquellas propiedades de las soluciones basadas en el amontonamiento de las moléculas en una solución. Esto nos genera una característica más específica que es la variación del potencial químico de las soluciones. Tomando como base la relación:

$$(\delta\mu_A/\delta\chi_A)_{T,P,\mu>\chi_A} > 0 \dots\dots\dots\text{II.1}$$

Donde A es el solvente. Cuando se agrega un soluto a un solvente se tiene que:

$$\delta\chi_A < 0 \dots\dots\dots\text{II.2}$$

$$\delta\mu_A < 0 \dots\dots\dots\text{III.3}$$

Es decir, disminuye el potencial químico del solvente en la solución.

En la figura 11 se muestran dos diagramas donde se ejemplifica la influencia de un soluto en un solvente puro al formar una solución.

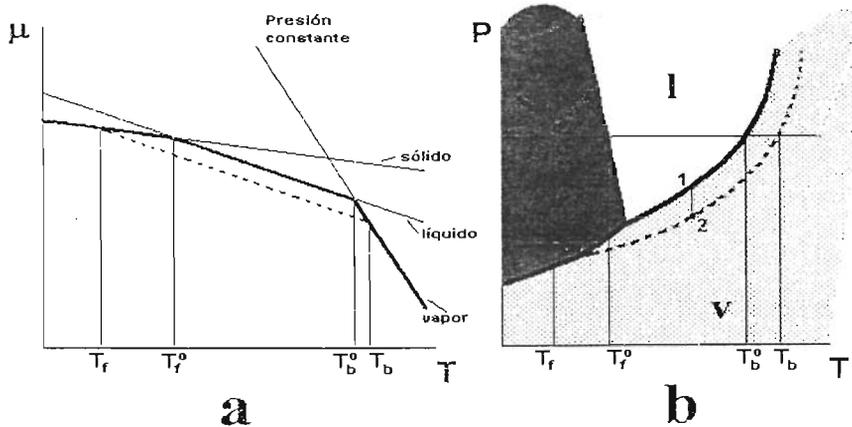


Figura 11. Diagramas de potencial químico y presión vs temperatura.¹⁹

¹⁶ LEVINE, Ira, op. cit., pág. 356.

¹⁷ CASTELLAN, Gilbert W. op. cit., pág. 302.

¹⁸ ATKINS, P. W., op. cit., pág. 200.

El diagrama a representa al potencial químico de un componente vs temperatura, mostrando las líneas de sólido, líquido y vapor. La presencia de un soluto en el solvente puro disminuye el potencial químico del solvente en la solución representado por el segmento punteado. Nótese las diferencias provocadas en las temperaturas de fusión ($T_f^\circ - T_f$) y ebullición ($T_b^\circ - T_b$). Por un lado se presenta un descenso de la temperatura de congelación, y también un aumento de la temperatura de ebullición, con las correspondientes modificaciones en el potencial químico. De forma análoga se representa este comportamiento en el diagrama de fases contiguo, b, donde similarmente las curvas punteadas representan el comportamiento del solvente en la solución. Los puntos mostrados en el diagrama (1 y 2) nos indican el descenso de la presión de vapor. Claramente se puede identificar que el descenso del punto de congelación es mayor que el aumento de la temperatura de ebullición en términos absolutos. Las temperaturas antes mencionadas dependen del equilibrio existente entre el solvente en la solución y el solvente puro en forma sólida y vapor respectivamente. El equilibrio que se presenta entre el solvente puro y la solución, a su vez, puede ser logrado al aplicar una presión extra sobre la solución, con el fin de aumentar el potencial químico e igualarlo al del solvente puro. Este último equilibrio se relaciona con la presión osmótica.

A partir de esto, las propiedades coligativas se dividen en:

- * *Descenso de la presión de vapor.*
- * *Descenso del punto de congelación.*
- * *Aumento del punto de ebullición.*
- * *Presión osmótica.*

Para describir cada una de las propiedades anteriores, se hacen comúnmente las siguientes consideraciones:

1.- Se establece que las soluciones son de tipo ideal y diluidas.

2.- Los solutos son no volátiles, por lo que no contribuyen a la presión vapor de las soluciones.

II.1 Descenso de la presión de vapor

Retomando las consideraciones introductorias, para una solución no electrolítica tenemos lo siguiente:

$$P = P_A = \chi_A P_A^\circ \dots\dots\dots \text{II.1.1}$$

Transformando la ecuación en términos de una diferencia de presión de la solución con respecto al soluto puro (P_A°):

¹⁹ CASTELLAN, Gilbert W. op. cit., pág. 302.

$$\Delta P = (P - P_A^\circ) = \chi_A P_A^\circ - P_A^\circ \dots\dots\dots \text{II.1.2}$$

$$\Delta P = P_A^\circ (\chi_A - 1) \dots\dots\dots \text{II.1.3}$$

No olvidemos que se trata de una solución ideal y que el soluto no contribuye a la presión de vapor de la solución.

Como se puede ver el descenso de la presión de vapor sólo se encuentra en función de fracciones mol y por supuesto de presiones, no importando la naturaleza de los componentes.

$$(1 - \chi_A) = \chi_B \dots\dots\dots \text{II.1.4}$$

$$\Delta P = - P_A^\circ \chi_B \dots\dots\dots \text{II.1.5}$$

$$P_A^\circ - P = P_A^\circ \chi_B \dots\dots\dots \text{II.1.6}$$

II.2 Descenso del punto de congelación.

Tomando como base la segunda ley de la termodinámica, se puede expresar el potencial químico para soluciones ideales como sigue:

$$\mu_{liq} = \mu_{vap} \dots\dots\dots \text{II.2.1}$$

Si tomamos en cuenta que el vapor se conforma sólo del vapor del solvente y que este se trate de un gas ideal, tenemos:

$$\mu_{liq} = \mu_{vap}^\circ + RT \ln P \dots\dots\dots \text{II.2.2}$$

Dado que la solución también se comporta idealmente, se aplica la *ley de Raoult*:

$$P_i = \chi_i P_i^\circ \dots\dots\dots \text{I.6.2}$$

$$\mu_{liq} = \mu_{vap}^\circ + RT \ln (\chi_i P_i^\circ) \dots\dots\dots \text{II.2.3}$$

$$\mu_{liq} = \mu_{vap}^\circ + RT \ln \chi_i + RT \ln P_i^\circ \dots\dots\dots \text{II.2.4}$$

Poniendo la ecuación anterior en términos del potencial químico del líquido, tenemos la ecuación que representa al equilibrio del disolvente puro:

$$\mu_{liq} = \mu_{vap}^\circ + RT \ln P^\circ \dots\dots\dots \text{II.2.5} \cong \text{I.7.4}$$

Reacomodando ecuaciones:

$$\mu_{liq} - \mu_{liq}^{\circ} = RT \ln \chi_i \dots\dots\dots II.2.6$$

$$\mu_{soln} = \mu_{solvente\ puro} + RT \ln \chi_{solvente} \dots\dots\dots II.2.7$$

Como se puede ver en la ecuación II.2.7, el potencial químico de la solución siempre será menor al del solvente puro ya que:

$$\chi_{solvente} < 1$$

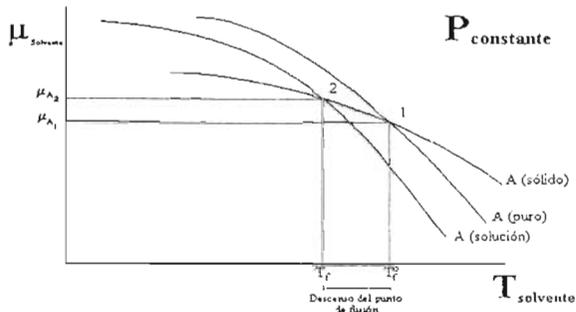


Figura 12. Relación del potencial químico con la temperatura para una sustancia pura.²⁰

Lo anterior se muestra en la figura 12. En el estado de equilibrio entre el sólido y líquido (fusión) para el solvente puro (1), los potenciales químicos son iguales (μ_1), por lo que se mantiene la condición de equilibrio (ec. II.2.9). Similarmente en la solución (2), obviamente el potencial químico (μ_2) se incrementa con respecto al del solvente puro y manteniendo la condición de equilibrio sólido-líquido, la nueva intersección (2) nos resulta en una temperatura menor ($T_f < T_f^{\circ}$).

Para calcular el punto de congelación nos basaremos en la condición de equilibrio en el punto de fusión mismo, considerando la presión como constante ($P = 1 \text{ atm.}$).

$$\mu_{liq} = \mu_{liq}^{\circ} + RT \ln \chi_i \dots\dots\dots II.2.8$$

$$\mu_{sól}^{\circ} = \mu_{liq} \dots\dots\dots II.2.9$$

²⁰ LEVINE, Ira, op. cit., pág. 370.

$$\mu_i^{\circ \text{ sól}} = \mu_{i \text{ liq}} + RT_f \ln \chi_i \dots\dots\dots \text{II.2.10}$$

Donde T_f es la temperatura de fusión. Se sabe que:

$$\mu_i = G_{Mi} \dots\dots\dots \text{I.5.15}$$

Donde G_M es la energía libre de Gibbs molar. Por tanto la ecuación II.2.10 se transforma en:

$$G_{Mi}^{\circ \text{ sól}} = G_{Mi}^{\circ \text{ liq}} + RT_f \ln \chi_i \dots\dots\dots \text{II.2.11}$$

Si:

$$G_{Mi}^{\circ \text{ sól}} - G_{Mi}^{\circ \text{ liq}} = - \Delta G_M^{\circ \text{ fus}} \dots\dots\dots \text{II.2.12}$$

Entonces:

$$- \Delta G_{Mi}^{\circ \text{ fus}} = RT_f \ln \chi_i \dots\dots\dots \text{II.2.13}$$

Ya que nuestro problema es ver la influencia del soluto (variación de χ_i) en el descenso del punto de congelación (T_p , ya que T_f° se conoce), se deriva la ecuación II.2.13 para las variables ya mencionadas.

$$d(\ln \chi_i) = (- \Delta G_{Mi}^{\circ \text{ fus}} / RT_f) dT_f \dots\dots\dots \text{II.2.14}$$

Considerando que:

$$(\delta G^{\circ} / \delta T)_p = - S^{\circ} \dots\dots\dots \text{II.2.15}$$

$$(\delta \Delta G_{Mi} / \delta T_f)_p = (\delta - (G_{Mi}^{\circ \text{ sól}} - G_{Mi}^{\circ \text{ liq}}) / T_f)_p \dots\dots\dots \text{II.2.16}$$

$$(\delta \Delta G_{Mi} / \delta T_f)_p = - S_{Mi}^{\circ \text{ sól}} + S_{Mi}^{\circ \text{ liq}} = - \Delta S_{Mi} \dots\dots\dots \text{II.2.17}$$

$$(\delta(\ln \chi_i) / \delta T_f)_p = \Delta S_{Mi} (T_f / RT_f) + \Delta G_{Mi} / (T_f / RT_f^2) \dots\dots\dots \text{II.2.18}$$

Para expresar el modelo en función de parámetros medibles, nos apoyamos en la siguiente ecuación:

$$G_{Mi} = H_{Mi} - TS_{Mi} \dots\dots\dots \text{II.2.19}$$

$$(\delta(\ln \chi_i) / \delta T_f)_p = \Delta H_{Mi} / RT_f \dots\dots\dots \text{II.2.20}$$

$$\delta (\ln \chi_i) = \Delta H_{M_i} / RT_f \delta T_f \dots\dots\dots II.2.21$$

Integrando con los límites T_f° y una T_f que es nuestra variable tenemos:

$$\ln \chi_i = \Delta H_{M_i} / R (1/T_f^\circ - 1/T_f) \dots\dots\dots II.2.22$$

Donde: $\Delta H_{M_i}^\circ$, es el calor de fusión molar del componente puro i (solvente) a T_f° .
Como sabemos que:

$$\Delta T_f = (T_f - T_f^\circ) \dots\dots\dots II.2.23$$

La ecuación II.2.23 se transforma en:

$$\Delta T_f = - (T_f^\circ T_f) R \ln \chi_i / \Delta H_{M_i}^\circ \dots\dots\dots II.2.24$$

Retomando que para una solución diluida ideal χ_i es muy pequeño:

$$\ln \chi_i \cong -\chi_{soluta} \dots\dots\dots II.2.25$$

Por lo que:

$$\Delta T_f = (T_f T_f^\circ) R \chi_{soluta} / \Delta H_{M_i}^\circ \dots\dots\dots II.2.26$$

Además, para pequeñas fracciones molares se tienen temperaturas muy similares (T_f° y T_f), es decir, su descenso en el punto de fusión es muy pequeño, por lo que en términos prácticos:

$$T_f^\circ = T_f \dots\dots\dots II.2.27$$

$$\Delta T_f = (T_f^\circ)^2 R \chi_{soluta} / \Delta H_{M_i}^\circ \dots\dots\dots II.2.28$$

Cambiando la ecuación anterior en términos de concentración molar:

$$m = n_{soluta} / n_{solv} PM_{solv} \dots\dots\dots II.2.29$$

$$\chi_{soluta} = n_{soluta} / n_{totales} \dots\dots\dots II.2.30$$

$n_{totales}$ es prácticamente $n_{solvente}$

$$\Delta T_f = - PM_{solv} R (T_f^\circ)^2 m / \Delta H_{M_i}^\circ \Delta T_f \dots\dots\dots II.2.31$$

$$\Delta T_f = - k_f m \dots\dots\dots \text{II.2.32}$$

Donde al factor k_f se le denomina constante crioscópica; la cual se expresa:

$$k_f = PM_{\text{solv}} R (T_f^\circ)^2 / \Delta H_{\text{Mif}}^\circ \dots\dots\dots \text{II.2.33}$$

Una aplicación importante de la constante crioscópica y el fenómeno del descenso del punto de congelación, es la determinación de pesos moleculares de solutos no electrolíticas. Tal es el caso de los polímeros, para los que se preparan soluciones con solventes adecuados de los que se conozcan sus características perfectamente.

Se sabe que:

$$n_{\text{soluto}} = m W_{\text{solv}} \dots\dots\dots \text{II.2.34}$$

$$PM_{\text{soluto}} = W_{\text{soluto}} / n_{\text{soluto}} \dots\dots\dots \text{II.2.35}$$

Donde W_{soluto} es el peso del polímero (soluto) agregado al solvente, sin embargo tal metodología aplica correctamente a soluciones diluidas. Teóricamente se podría aplicar el siguiente modelo:

$$\Delta T_f - T = RT_f^2 / \Delta H_f \cdot PM_{\text{solv}} / PM_{\text{soluto}} \cdot W_{\text{soluto}} / W_{\text{solv}} \dots\dots\dots \text{II.2.36}$$

$$k_f = PM_{\text{solv}} R T_f^2 / \Delta H_f \dots\dots\dots \text{II.2.37}$$

$$\Delta T = T_f - T = \frac{k_f}{PM_{\text{soluto}} W_{\text{solv}}} W_{\text{soluto}} \dots\dots\dots \text{II.2.38}$$

$$y = \frac{b}{x} \dots\dots\dots \text{II.2.39}$$

$$b = (k_f / PM_{\text{soluto}}) W_{\text{solv}} \dots\dots\dots \text{II.2.40}$$

$$PM_{\text{soluto}} = k_f / (b W_{\text{solv}}) \dots\dots\dots \text{II.2.41}$$

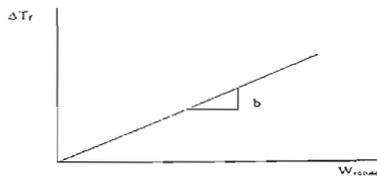


Figura 13. Gráfico para la determinación del peso molecular.

Por medio de una técnica de linealización adecuada se puede determinar la pendiente b y a su vez determinar el PM_{solute} .

A medida que el peso molecular aumenta, la determinación del descenso del punto de congelación requiere un equipo más sensible.

En los fenómenos de cambio de fase, la temperatura sufre un estancamiento. En el caso de la congelación no es la excepción. Cuando sucede esto en una solución, se manifiestan ciertas particularidades.

En el momento que se empieza a congelar una solución a presión constante, la cantidad de solvente en forma líquida va disminuyendo y ya que el soluto no sufre cambios significativos, la concentración de este aumenta en la solución y por consecuencia el punto de congelación disminuirá cada vez más.

Para determinar puntos de congelación se pueden utilizar las curvas de enfriado (véase figura 14):

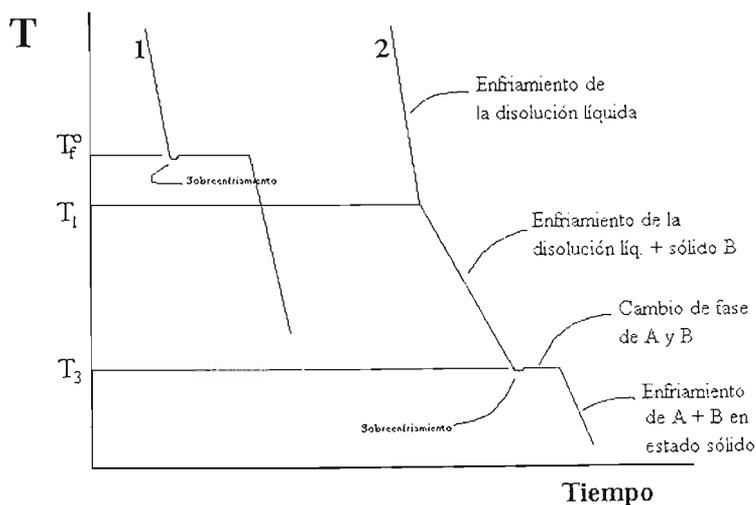


Figura 14. Comparación de los cambios de fase entre un disolvente puro y una disolución.²¹

La T_f° es la temperatura de fusión del disolvente en forma pura, como se muestra en 1. Se puede notar que en T_f° existe una pequeña depresión la cual se debe a un sobreenfriamiento. Posterior a que se haya congelado todo, el ahora sólido seguirá enfriándose.

Para en caso de 2, consiste en una etapa más. Primeramente la solución se enfriará hasta un poco por debajo de T_f° , dependiendo de la composición de la solución. En T_1 se comienza a congelar el disolvente, por lo que la concentración aumenta hasta la temperatura T_3 , donde el

²¹ Ibidem, pág. 402.

sólido y el solvente se encuentran en forma sólida. También en este punto se nota el fenómeno de sobreenfriamiento.

Estas curvas de enfriamiento, variando la composición, nos generan gráficos como el que se muestra en la figura 1 en los segmentos CD y DG, utilizando las temperaturas T_1 y T_3 que se mantienen constantes.

Este tipo de determinaciones se efectúan a presión constante, lo que se traduce en sistemas abierto, esto no implica modificaciones importantes debido al efecto del aire y su posible disolución en nuestro sistema a estudiar. Al contrario, el efecto de la atmósfera nos ayuda mantener la presión constante, la cual es una de las condiciones necesarias en los tratamientos matemáticos.

II.3 Aumento del punto de ebullición

Como se ha visto en la sección anterior, para el caso del estudio del punto de ebullición se parte de la relación de equilibrio de la solución, (similar a la ecuación II.2.1), basándonos en la consideración de que se trata de una solución ideal, (véase ec. II.2.8):

$$\mu_{i \text{ liq}}^{\circ} + RT \ln \chi_i = \mu_{\text{ vap}} \dots\dots\dots\text{II.3.1}$$

$$RT \ln \chi_i = \mu_{i \text{ vap}} - \mu_{i \text{ liq}}^{\circ} \dots\dots\dots\text{II.3.2}$$

Donde $\mu_{i \text{ liq}}^{\circ}$ es el potencial químico del solvente puro en forma líquida y $\mu_{i \text{ vap}}$ es su similar pero para el vapor de la solución.

Retomando la analogía con la sección dedicada al descenso del punto de ebullición (ec. II.2.12), la ecuación II.3.2 se puede expresar como:

$$G_{M_{i \text{ vap}}} - G_{M_{i \text{ liq}}} = \Delta G_{M_{i b}} \dots\dots\dots\text{II.3.3}$$

$$RT_b \ln \chi_i = - \Delta G_{M_{i b}} \dots\dots\dots\text{II.3.4}$$

Donde se aplica el estudio sobre la variación de la fracción molar del soluto y su influencia sobre el punto de ebullición (T_b),:

$$d \ln \chi_i = (\Delta G_{M_{i b}} T_b / RT_b) dT_b \dots\dots\dots\text{II.3.5}$$

Considerando la ecuación II.2.15:

$$(\delta \ln \chi_i / \delta T_b)P = \Delta S_{M_{i b}} T_b / RT_b - \Delta G_{M_{i b}} T_b / RT_b^2 \dots\dots\dots\text{II.3.6}$$

Considerando la ecuación II.2.19:

$$\delta \ln \chi_i = \Delta H_{Mi b} / RT_b \delta T_b \dots\dots\dots II.3.7$$

Integrando para los límites T_b° y T_b se obtiene lo siguiente:

$$\ln \chi_i = \Delta H_{Mi vap}^\circ / R (1/T_b - 1/T_b^\circ) \dots\dots\dots II.3.8$$

Donde $\Delta H_{Mi vap}^\circ$ es el calor de vaporización molar del componente puro y (solvente) a T_b° .

Obvio es pensar que exista una constante similar a la crioscópica. Para el caso de esta sección, tal constante se denomina como ebulloscópica y la definen las fórmulas siguientes, basándose en las expresiones II.2.24, II.2.25, II.2.26 y II.2.27:

$$\Delta T_b = T_b - T_b^\circ \dots\dots\dots II.3.9$$

$$\Delta T_b = (T_b T_b^\circ) R \ln \chi_i / \Delta H_{Mi b}^\circ \dots\dots\dots II.3.10$$

$$\ln \chi_i = - \chi_{i soluto} \dots\dots\dots II.3.11$$

$$\Delta T_b = - (T_b T_b^\circ) R \chi_{i soluto} / \Delta H_{Mi b}^\circ \dots\dots\dots III.3.11$$

T_b es prácticamente T_b°

$$\Delta T_b = -(T_b^\circ)^2 R \chi_{i soluto} / \Delta H_{Mi b}^\circ \dots\dots\dots II.3.12$$

$$\Delta T_b = (PM_{solv} R (T_b^\circ)^2 / \Delta H_{Mi b}^\circ) m \dots\dots\dots II.3.13$$

$$\Delta T_b = k_b m \dots\dots\dots II.3.14$$

Donde:

$$k_b = (PM_{solv} R (T_b^\circ)^2 / \Delta H_{Mi b}^\circ) \dots\dots\dots II.3.15$$

El aumento en el punto de ebullición también puede ser utilizado para determinar pesos moleculares, sin embargo:

“es menos preciso que el descenso del punto de congelación”²²

$$m = W_{soluto} / PM_{soluto} W_{solv} \dots\dots\dots II.3.17$$

²² Ibidem, p. 374

$$PM_{\text{soluto}} = k_b W_{\text{soluto}} / \Delta T_b W_{\text{solv}} \dots\dots\dots \text{II.3.18}$$

Como se puede notar en la ecuación II.3.18, es deseable que la k_b sea lo más grande posible.

Para ciertos solventes líquidos, se cumple la regla de Trouton, la cual indica:

$$\Delta S_b = 90 \text{ J/Kmol} \dots\dots\dots \text{II.3.19}$$

Esta se basa en las expresiones:

$$\Delta H_b = T_b \Delta S_b \dots\dots\dots \text{II.3.20}$$

$$k_b = RT_b^\circ PM_{\text{solv}} / \Delta S_b \dots\dots\dots \text{II.3.21}$$

A partir de esto, se distingue que la k_b es directamente proporcional al peso molecular del disolvente.

Tanto k_b como T_b son función de la presión, por lo que para realizar mediciones precisas se deben realizar los cálculos mediante la ecuación de Clausius - Clapeyron:

$$\ln \chi_i = \Delta H_{M_i, \text{vap}}^\circ / R (1/T_b - 1/T_b^\circ) \dots\dots\dots \text{II.3.8}$$

II.4 Presión osmótica

La presión osmótica es la propiedad coligativa restante. Usualmente se define al final del grupo debido a que es un tanto diferente a las demás. La principal diferencia radica en que se requiere de un elemento adicional a las ya antes descritas: la membrana semipermeable.

Para explicar lo que es una membrana semipermeable definiremos que es la ósmosis: Del griego empuje, "*...en biología y química, paso de un componente de una disolución a través de una membrana que impide el paso del resto de los componentes de dicha disolución. Para elegir el tipo de membrana que nos permita una ósmosis selectiva debemos experimentar primero hasta dar con la adecuada. Muchas membranas permiten pasar todos los componentes de la disolución, otras no dejan pasar ninguno y otras, finalmente, sólo permiten un paso selectivo. En la ósmosis clásica, se introduce en un recipiente con agua un tubo vertical en el fondo cerrado con una membrana semipermeable y que contiene una disolución de azúcar. A medida que el agua pasa a través de la membrana hacia el tubo, el nivel de la disolución de azúcar sube visiblemente. Una membrana semipermeable idónea para este experimento es la que existe en el interior de los huevos, entre la cascara y la clara. En este experimento, el agua pasa en ambos sentidos a través de la membrana. Pasa más cantidad de agua hacia donde se encuentra la disolución concentrada de azúcar, pues la concentración de agua es mayor en el recipiente con*

agua pura; o lo que es lo mismo, hay en esta menos sustancias diluidas que en la disolución de azúcar. El nivel del líquido en el tubo de la disolución de azúcar se elevará hasta que la presión hidrostática iguale el flujo de moléculas de disolvente a través de la membrana en ambos sentidos. Esta presión hidrostática recibe el nombre de presión osmótica.²³

Este fenómeno puede ilustrarse en la figura 15.

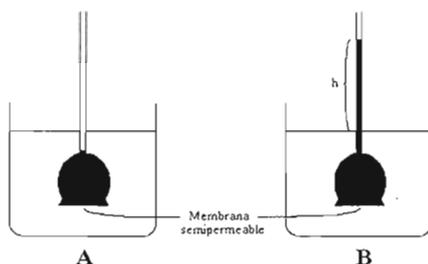


Figura 15. Equilibrio osmótico.²⁴

El estudio de la ósmosis se registra desde 1748 con la realización de experimentos con soluciones de agua y alcohol utilizando membranas de origen animal. Posteriormente se han ido introduciendo términos tales como endósmosis y exósmosis, los cuales definen el flujo de solvente hacia el interior y hacia el exterior respectivamente. Las membranas a su vez se han denominado como semipermeables: sólo permiten el paso a ciertos componentes.

La selectividad de las membranas se basa generalmente en el tamaño de las moléculas que pueden pasar a través de aquellas. Mientras el tamaño de las partículas sea mayor, menor será su probabilidad de pasar a través de la membrana. No olvidemos que el tipo de membrana es fundamental.

Para definir el modelo de la presión osmótica tomaremos como base la figura 16:

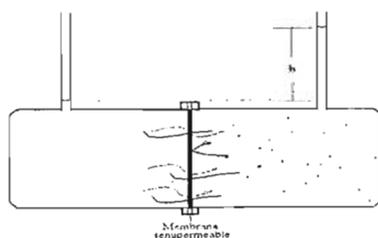


Fig. 10.- Descripción del mecanismo de la ósmosis

Figura 16. Celda osmótica.

²³ ENCARTA 98, Microsoft, "Ósmosis", Microsoft Corporation

²⁴ GLASSTONE, Samuel, *Tratado de Química Física*, Ed. Aguilar, España, 1976, pag. 590.

Observando la figura 16 se nota la existencia de dos zonas principales. La primera donde se encuentra el disolvente en forma pura y la otra zona donde se encuentra el soluto disuelto en el mismo disolvente. Una membrana semipermeable que sólo permite el paso del disolvente reteniendo al soluto.

En las secciones anteriores se ha aceptado que el potencial químico de un disolvente disminuye con la adición de un soluto, lo cual se expresa:

$$\mu_{\text{solv puro}} > \mu_{\text{solv en la soln}} \dots\dots\dots\text{II.4.1}$$

Por consecuencia, para que exista un equilibrio tales potenciales se deben igualar. Dado que el potencial químico del disolvente puro es mayor, el flujo de disolvente puro es mayor, el flujo de disolvente a través de la membrana será hacia la zona donde está la disolución, como se ilustra en la figura 16. Al efectuarse el flujo de la manera descrita, se incrementa el nivel del líquido en la cámara de la disolución, generando un aumento de presión representado por la columna de líquido, h.

Tal aumento de presión es la presión osmótica, la cual es la presión adicional necesaria para alcanzar el equilibrio en un sistema osmótico como el de la figura 16.

Denominando Π como la presión osmótica, se tiene el equilibrio:

$$\mu_{\text{solv puro}} = \mu_{\text{solv en la soln}} \dots\dots\dots\text{II.4.2}$$

$$\mu_{\text{solv puro}} = (\mu_i^\circ)_p \dots\dots\dots\text{II.4.3}$$

$$\mu_{\text{solvente en la solución}} = (\mu_i^\circ)_{p+\Pi} + RT \ln \chi_i \dots\dots\dots\text{II.4.4}$$

$$(\mu_i^\circ)_p = (\mu_i^\circ)_{p+\Pi} + RT \ln \chi_i \dots\dots\dots\text{II.4.5}$$

Se sabe que una sustancia pura en una sola fase, tal como el agua líquida o gaseosa, la variación de la energía libre de Gibbs se expresa como:

$$dG = - SdT + vdp \dots\dots\dots\text{II.4.6}$$

Si consideramos el numero constante de moles igual a uno:

$$d\mu = - SdT + vdp \dots\dots\dots\text{II.4.7}$$

Para este caso la temperatura la consideramos constante y retomando la expresión II.2.26 se obtiene lo siguiente:

$$d\mu = vdp \dots\dots\dots\text{II.4.8}$$

$$d\mu = (\mu_i^{\circ})_{P+\Pi} - (\mu_i^{\circ})_P = -RT \ln \chi_i \dots\dots\dots \text{II.4.9}$$

$$d\mu = (\mu_i^{\circ})_{P+\Pi} - (\mu_i^{\circ})_P = V_i dP \dots\dots\dots \text{II.4.10}$$

Donde V_i es el volumen molar. Integrando en los límites de presión manejados y enlazando las ecuaciones II.4.9 y II.4.10:

$$RT \ln \chi_i = - \int_P^{P+\Pi} V_i dP \dots\dots\dots \text{II.4.11}$$

$$RT \ln \chi_i = - V_i (P + \Pi - P) = - V_i \Pi \dots\dots\dots \text{II.4.12}$$

$$\Pi = - RT \ln \chi_i / V_i \dots\dots\dots \text{II.4.13}$$

Para el caso de soluciones diluidas la expresión II.2.25 se puede aplicar:

$$\Pi = RT \chi_{\text{soluto}} / V_i \dots\dots\dots \text{II.4.14}$$

Continuando con la consideración de la solución ideal:

$$\chi_{\text{soluto}} = n_{\text{soluto}} / n_{\text{totales}} \dots\dots\dots \text{II.2.30}$$

n_{totales} es prácticamente n_{solv}

$$\chi_{\text{soluto}} = n_{\text{soluto}} / n_{\text{solv}} \dots\dots\dots \text{II.4.15}$$

$$\Pi = (RT / V_i) n_{\text{soluto}} / n_{\text{solv}} \dots\dots\dots \text{II.4.16}$$

$V_i n_{\text{solv}}$ es prácticamente $V_{\text{solución}}$

Expresando lo anterior en unidades de concentración:

$$\Pi = C_{\text{soluto}} RT \dots\dots\dots \text{II.4.17}$$

Esta ecuación representa la ley de Van't Hoff, la cual tiene una gran similitud con la ley de los gases ideales.

$$PV = (n/V) RT = CRT \dots\dots\dots \text{II.4.18}$$

La presión osmótica es un buen método para determinar el peso molecular de solutos, mejor aún que los métodos coligativos anteriormente descritos.

Para nuestro caso (soluciones no electrolíticas), la presión osmótica puede ser obtenida por medio de la expresión de McMillan - Mayer ²⁵

$$\Pi = RT \left(\rho_{\text{solutio}} / PM_{\text{solutio}} + A_2 \rho_{\text{solutio}}^2 + A_3 \rho_{\text{solutio}}^3 + \dots \right) \dots\dots\dots \text{II.4.19}$$

Se puede notar el parecido de la ecuación II.4.19 con la ecuación virial. Los coeficientes A_2 y A_3 dependen de la temperatura, y de la presión, así como de las interacciones moleculares. ρ_{solutio} es la concentración del soluto en la solución:

$$\rho_{\text{solutio}} = W_{\text{solutio}} / V \dots\dots\dots \text{II.4.20}$$

Otra expresión similar, usada a concentraciones finitas, se puede utilizar combinándola con una graficación, ilustrada en la figura 17.

$$\left(\frac{\Pi}{C} \right)^{1/2} = \left(\frac{RT}{PM_{\text{solutio}}} \right)^{1/2} \left(1 + \left(\frac{A_2 PM_{\text{solutio}}}{2} \right) C \right) \dots\dots\dots \text{II.4.21}$$

A partir de la ecuación II.4.21, se extrapola a dilución infinita en la gráfica construida (véase figura 17).

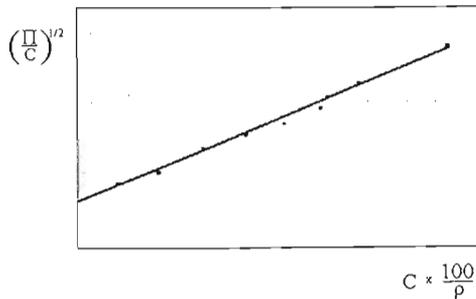


Figura 17. Presiones osmóticas graficadas según la ecuación II.4.21

A pesar de todo lo anteriormente expuesto, la ósmosis presenta ciertos inconvenientes, tal es el caso de las membranas y su preparación, así también como el tiempo en el que se alcanza el equilibrio en las presiones (en algunos casos puede extenderse demasiado). Un aspecto importante es el hecho que la presión osmótica, Π , disminuye a medida que el peso molecular es mayor.

²⁵ LEVINE, Ira, op. cit., pág. 377

III Propiedades Coligativas Aplicadas a los Alimentos

III.1 Importancia en la industria de los alimentos.

Diariamente gran parte de la población de nuestro país, (y del mundo en general) disfrutamos de los productos, innovaciones, promociones y demás generados por la industria de los alimentos. Su calidad se ve reflejada por un lado en la salud de los clientes, usuarios y consumidores y por otro lado del éxito y la riqueza que obtengan de estos aspectos. En la actualidad los buenos productos se distinguen y su permanencia en el mercado se deberá a una correcta y constante mercadotecnia, disponibilidad y sobre todo a su calidad. La calidad de los productos alimenticios dependerá a su vez de controlar los procesos de fabricación, empaque y preservación; y así obtener un producto con amplio aceptación en un mercado muy competido.

En este sentido, el trabajo aquí presentado pretende mostrar la importancia que tienen las propiedades coligativas en el área de los alimentos, las cuales influyen de manera simple pero importante en la calidad de los productos alimenticios, uno de los casos típicos es la preservación.

Debido al crecimiento de la población, es casi imposible el distribuir alimentos a toda la población, de forma casi inmediata a su producción. La manera en que muchos productos lleguen a las mesas de muchas familias depende de una correcta preservación.

La preservación de los alimentos es una practica muy común desde hace mucho tiempo. La adición de sustancias a los alimentos, así como la congelación son métodos comunes en el ámbito industrial como domestico.

Otro aspecto ligado también a la fabricación es el control de contenido de agua en los alimentos. La rentabilidad en la producción de un alimento depende de forma importante de ello, así como sus propiedades y por lo tanto su calidad.

Las mejoras en los equipos y en la tecnología han contribuido, junto con el desarrollo de nuevas tecnologías, a aumentar de forma significativa el nivel de la calidad en los productos alimenticios. También han hecho posible que los consumidores de Europa, Norteamérica, Asia, Oceanía, etc., puedan consumir productos perecederos, no importando la distancia de transportación de estos.

En el caso concreto de los agricultores y procesadores de fruta, existe un interés particular en relación con el ámbito de la demanda que el crecimiento de la industria de las bebidas derivadas de fruta han traído consigo. Los distribuidores de jugos ofrecen en la actualidad mejores valores de una gama creciente de productos, tanto de un sólo sabor, como de varios sabores. El resultado es que los productos que se consideraban exóticos hace tan sólo unos años, se están introduciendo al mercado en cantidades importantes.

El sector industrial de producción de jugos, el cual engloba tanto a los agricultores como a los procesadores, ha respondido con rapidez a las demandas de este mercado internacional en continua expansión. Se han subido los estándares en los principales países productores de frutas y se están desarrollando cada vez más las nuevas técnicas, tales como el tratamiento aséptico.

Por ejemplo, en 1993 se presentó el Ouro de Brasil. Se trata del primer buque aséptico del mundo que ha sido capaz de transportar un total de 3.2 millones de galones de jugo en 16 tanques verticales de acero inoxidable desde Brasil hasta Europa, Estados Unidos y Japón. Los

ingredientes claves en la cadena de producción que van desde el agricultor hasta el consumidor, pasando por el procesador, son la fiabilidad, la calidad y la economía en la producción.²⁶

Como sea, el estudio de las propiedades coligativas y temas ligados a ello son comunes. Publicaciones como *Journal of Food Science*, *Food Australia*, *Food Technology*, *Journal of Process Engineering*, *Journal of Food Protection* y aún más difunden información sobre procesos, productos, importantes en el tema.

Un extracto de esta información será resumido para demostrar su importancia. A continuación se trata información sobre tres de las cuatro propiedades coligativas: descenso del punto de fusión; aumento del punto de ebullición y presión osmótica (esta última representada comúnmente por medio de la osmosis inversa).

III.2 Descenso de la presión de vapor en los alimentos

Todos los líquidos en la naturaleza presentan un equilibrio entre su estado físico y el medio ambiente que los rodea. Tal equilibrio lo podemos entender describiéndolo como sigue: si colocamos una x cantidad de un líquido cualquiera en un recipiente vacío, cierta cantidad de moléculas del líquido pasaran a la fase gaseosa hasta el momento de provocar una presión suficiente que mantengan las moléculas restantes en estado líquido, es decir, que establezcan un equilibrio. La presión de la fase gaseosa (vapor) producida en el equilibrio del sistema se le conoce como presión de vapor y depende de la temperatura del sistema. "La presión de vapor establecida es una característica de cada líquido y es constante a cualquier temperatura dada".²⁷

Con base a lo anteriormente expuesto, la presión de vapor de los alimentos es un parámetro a tomar en cuenta, tanto en el diseño de equipo como en el de los procesos mismos. Este concepto es ampliamente aplicable en industrias como la petroquímica, donde el diseño de torres de destilación se basa en características de la materia prima como la presión de vapor. "Las relaciones de equilibrio líquido-vapor constituyen la base para el diseño de las columnas de destilación, siendo ésta una de las operaciones unitarias de separación más usada en la industria."²⁸ Existe información disponible para los equilibrios de diversas mezclas de compuestos orgánicos, debido al gran auge de la investigación aplicada a la industria del petróleo y sus derivados. Sin embargo, en el caso de la industria de los alimentos, esto es un poco distinto.

Debido a la gran variedad de alimentos en el mercado, es difícil encontrar en la literatura las presiones de vapor para un alimento cualquiera (como por ejemplo encontrar las presiones de vapor de todas las presentaciones de yoghurt de cierta marca comercial), ya no digamos que conocerlas a ciertas condiciones de temperatura. Tal problemática nos genera el desarrollo de investigación enfocada al respecto, como es el caso del trabajo presentado por APELBLAT,

²⁶ GRÖNBERG, Rolf, *Calidad en el Procesamiento de Jugos*, Industria Alimenticia, febrero de 1995, p.p. 34.

²⁷ MARON, Samuel H., PRUTTON, Carl F. *Fundamentos de Fisicoquímica*, LIMUSA, México, 1982, p.p. 56

²⁸ LOPEZ, Guadalupe, GASCA, Jorge y otros, *Equilibrio Líquido-Vapor por Destilación*, Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, Vol. XIV, No. 1, Enero de 1982, p.p. 97.

DOV, WISNIAK Y ZABICKY²⁹, donde se recopilan las presiones de vapor de soluciones acuosas de ácidos cítrico, málico y tartárico en el rango de temperaturas de 288 K a 323 K.

Debido a la importancia que presentan los ácidos hidroxicarboxílicos, desde el punto de bioquímico en el ámbito industrial, la investigación acerca de sus propiedades termodinámicas es variada, y ha sido desarrollada desde hace dos décadas. Tales ácidos se encuentran presentes en diversas especies de frutos, como es el caso de los cítricos (naranja, toronja, mandarina, limón, lima, principalmente, que como su nombre lo indica contienen cantidades importantes del mencionado compuesto. En el caso del tartárico, este se presenta en las uvas. Por otro lado, son ocupados como aditivos en ciertos alimentos, como se menciona en la siguiente tabla:

Ácido	Uso
Láctico	Mejoramiento en el batido de la clara de huevo (ajustado a pH = 4.8-5.1), mejora el sabor de los encurtidos de las hortalizas y de las bebidas refrescantes, impide la decoloración de las frutas y hortalizas, como lactato de calcio en la leche en polvo.
Málico	Adicionado en mermeladas, jaleas, bebidas, conservas de fruta y hortalizas (por ejemplo tomates) como aditivo.
Cítrico	($pK_1 = 3.09$, $pK_2 = 4.74$, $pK_3 = 5.41$) Ampliamente usado en la fabricación de caramelos, jugos, helados, mermeladas, jaleas, conservas, productos lácteos y diversos productos sólidos comestibles (sazonador). También es usado en ciertos productos farmacéuticos comunes.
Tartárico	$pK_1 = 2.98$, $pK_2 = 4.34$. Tiene un sabor fuerte. Usado para acidificar el vino, en bebidas de jugos de frutas, caramelos ácidos y debido a que forma complejos metálicos, se usa como sinergista de antioxidantes.
Succínico	$pK_1 = 4.19$ $pK_2 = 5.63$. Modifica la plasticidad de las masas panarias.

Tabla 2. Usos de diversos ácidos orgánicos.³⁰

Las presiones de vapor de soluciones saturadas de los ácidos málico, tartárico y cítrico son desconocidas, a excepción del ácido cítrico. Desafortunadamente, en este último caso las mediciones de las presiones de vapor desarrolladas para propósitos industriales solo son presentadas en forma gráfica. Lo anterior generó la necesidad de desarrollar la experimentación suficiente, para medir a diferentes temperaturas, las presiones de vapor de soluciones saturadas de los ácidos mencionados. Estos fueron medidos por medio de la técnica isoteniscópica. Usando las presiones de vapor del agua medidas, las actividades del agua, los coeficientes osmóticos y las entalpías molares de vaporización fueron evaluadas.

En este trabajo, los resultados obtenidos fueron muy convincentes, debido a su coincidencia con trabajos anteriores. Se presentan tablas donde se muestran las solubilidades, presiones de vapor, actividades, coeficientes osmóticos y entalpías molares de vaporización a diferentes temperaturas para cada uno de los ácidos arriba mencionados. Cabe destacar que la experimentación se aplicó a soluciones preparadas a partir de reactivos grado analítico y agua destilada. Esto nos indica que la aplicabilidad de estos datos en el ámbito industrial se debe tomar como referencia, ya que, como se ha mencionado a lo largo de este trabajo, los alimentos líquidos, como los jugos de fruta, son sistemas complejos que pueden contener, además de estos ácidos en conjunto, diversos componentes que nos dan como resultado posibles variaciones en el comportamiento de nuestro sistema o proceso.

²⁹ APELBLAT, Alexander, DOV, Mariana y otros. The vapour pressure of water over saturated aqueous solutions of malic, tartaric and citric acids, at temperatures from 288 K to 323 K, J. Chem. Thermodynamics, 1995, 27, p.p. 35-41

³⁰ BELITZ, H.D.; GROSCH, W., Química de los Alimentos, ed. Acirbia, S. A., 2ª edición, Zaragoza, España, 1992

Por otro lado, tenemos otro trabajo enfocado a determinar las presiones de vapor de soluciones binarias de alcoholes, en este caso butanona + metanol o etanol. La información termodinámica generada en este documento es útil para entender las uniones de hidrógeno en el estado líquido.

De forma similar al anterior trabajo, se muestran tablas de resultados donde se comparan los obtenidos durante la experimentación y los disponibles en la literatura para los componentes en forma pura. Los resultados experimentales fueron analizados en términos de las relaciones específicas entre el hidrógeno del grupo hidroxilo del alcohol y el grupo cetona. Es importante mencionar una de las conclusiones a las que se llegó:

- *En este tipo de mezclas de alcoholes con un solvente altamente polar, las fuertes interacciones solvente-solvente y solvente-grupo hidroxilo son mucho mayores que aquellas que se presentan en soluciones de solventes inertes entre el hidrógeno del grupo hidroxilo y el oxígeno del grupo carbonilo*³¹.

Efectivamente existe influencia del solvente y los solutos en el comportamiento de las soluciones que forman, reflejada en este caso en la presión de vapor. Nótese que generalmente se habla de soluciones donde se considera al agua como el disolvente, el cual se conoce como de naturaleza polar, sin embargo, la complejidad de los sistemas alimenticios no limita a la presencia de ciertos componentes que influyan de forma similar a lo concluido arriba.

De forma concluyente se puede afirmar que de las cuatro propiedades coligativas, la que se menciona es la que menos se estudia particularmente, debido quizás a que en esencia parece muy sencilla, muy elemental. Basta con solo observar la justificación teórica de la propiedad mencionada (ec. I.1.1 a la I.1.6). Es de notarse que la mayoría de la información disponible sobre presiones de vapor son las curvas de equilibrio líquido-vapor de sistemas líq-líq, los cuales son usados principalmente en diseño de equipos de separación.

III.3 Descenso del punto de congelación y la actividad

El uso del frío es tan común hoy en día que nos hace olvidar que fue utilizado por primera vez durante el último cuarto del siglo XIX, lo que ha variado enormemente el régimen alimenticio de la población en general. Por sus aplicaciones en la conservación y transporte de productos perecederos, el frío constituye una gran alternativa, como también es el caso de la apertización (esterilización por calor, aparecida a principios del siglo XIX)

El congelamiento de los alimentos es una excelente práctica para mantener las características de los alimentos a lo largo de determinados periodos de tiempo. La palabra congelar proviene del latín *congelare*; de *cum* con y *gelu* hielo.³² Tal fenómeno se fundamenta en el descenso de la temperatura, que disminuye la velocidad de las reacciones bioquímicas de descomposición, así como la actividad microbiana y la reducción de la actividad del agua presente en el alimento. Comúnmente la temperatura más utilizada en el congelamiento de los alimentos es de -18 °C.

³¹ GARRIGA, R., SÁNCHEZ, F. y otros. Vapour pressures at six temperatures between 278.15 K and 323.15 K and excess molar functions at T = 298.15 K of (butanone + methanol or ethanol), J. Chem. Thermodynamics, 1996, 28, p.p. 567-576.

³² READER'S DIGEST, op. cit., Tomo III, México 1980, pág. 846.

En general, la materia orgánica tiene un alto contenido de agua. El caso de los alimentos no es diferente. Durante el fenómeno de la congelación el crecimiento de los cristales de hielo y la nucleación provocan diversas modificaciones, en el caso de los componentes celulares pueden alcanzar la saturación y precipitarse. En el caso de las modificaciones en el pH los complejos coloidales pueden sufrir transformaciones además de que se pueden generar cambios en la presión osmótica que pueden romper las membranas semipermeables. Este efecto de crioconcentración se nota en los productos con un fuerte contenido en electrolitos, tal es el caso de los productos con un alto contenido de sal. A su vez, puede contrarrestar el efecto beneficioso de la disminución de la temperatura que reduce las velocidades de reacción, lo que puede conducir a evitar temperaturas muy bajas para la conservación de los productos mencionados. En el caso de las hortalizas, se efectúan tratamientos previos para la inactivación de las enzimas, ya que presentan una fuerte actividad enzimática.

Los productos alimenticios pueden congelarse hasta tres veces en un proceso; a causa de la descongelación repetida se puede presentar un exudado. Las modificaciones en el transcurso de la congelación y del almacenamiento son muy marcadas desde el punto de vista fisicoquímico, aunque las diferencias se presentan apenas imperceptibles en el producto al consumirse ya cocinado.

En la optimización de la congelación, es indispensable determinar con certeza los tratamientos previos a la congelación, la velocidad óptima de la misma, el tipo de embalaje, una temperatura de almacenamiento uniforme y una correcta velocidad de congelación.

En general, los alimentos son sistemas heterogéneos, desde el punto de vista físico y químico; en consecuencia, el fenómeno de la congelación está caracterizado por la existencia de una temperatura a la que aparecen los primeros cristales de hielo y de un intervalo de temperatura para que el hielo se forme. Mientras el hielo permanece localizado en el exterior de las células, no se produce lesión grave o irreversible. Igualmente, se sabe que las células que tienen un bajo contenido de agua, o en las que la concentración de las soluciones en su interior ha aumentado debido a difusiones a través de membranas, se pueden someter a procesos de enfriamiento sin que exista riesgo con el alimento. Tales células recuperan sus propiedades después de ser descongeladas, incluso si el proceso de congelamiento se realizó a muy bajas temperaturas y durante un largo periodo de tiempo.

Físicamente, los tejidos animales y vegetales se pueden considerar como soluciones acuosas diluidas. Cuando la temperatura de los alimentos se disminuye por debajo de los 0 °C, el hielo hace su aparición a una temperatura conocida como "crioscópica" (es decir, comienzo de la congelación), la cual también se le conoce como la temperatura característica de fusión, en la que el último cristal de hielo funde en un proceso de descongelación. Como se ha mencionado anteriormente, la temperatura del comienzo de la congelación depende en gran medida de la concentración molar de las sustancias disueltas y no de su contenido de agua.³³

La cristalización del hielo se produce después de cierta sobrefusión o sobreenfriamiento, (estado de una sustancia que permanece líquida a una temperatura inferior a su punto de congelación, véase figura 14), y el proceso de congelación se acompaña de una elevación de temperatura cercana a la crioscópica. El sobreenfriamiento observado ocurre antes de la aparición de la nueva fase sólida. Estas usualmente se ven juntas antes de la primera temperatura de

³³ SANCHEZ, M.T., et al, Influencia del Proceso de Congelación Sobre la Textura del Espárrago Blanco. Efecto del Escaldado y la Velocidad de Congelación, Alimentaria, abril de 1994, p.p. 73-77

congelación para una mezcla, y antes de la aparición de la temperatura eutéctica. La temperatura eutéctica es aquella en la que dos sólidos coexisten en presencia de un líquido en un sistema de dos componentes. Cierta sobrecongelación es deseable ya que nos ayuda a determinar la temperatura exacta la que el congelamiento comienza. Sin embargo, si el sobreenfriamiento es muy pronunciado puede producir que la determinación del punto de congelación se vuelve indefinida.³⁴ El grado de sobrecongelación es despreciable generalmente en los alimentos congelados en grandes cantidades, sin embargo, es importante en ciertos procesos, tal es el caso de los helados.

A medida de que un producto se enfría más, por debajo de su punto de congelación inicial, el agua se congela cada vez más, de manera que las disoluciones remanentes son aún más concentradas.

En la mayoría de los casos, los alimentos congelados, al descender de los -40 °C la cantidad de hielo formado varía muy poco, ya que este se ha formado casi en su totalidad.

Si la congelación es muy rápida, el fenómeno anteriormente mencionado de concentración de las disoluciones, que está ligado al movimiento del agua a través de las membranas y al movimiento de los solutos, es muy reducido. Una vez que el agua ha comenzado a congelar, la cristalización es función de la velocidad de enfriamiento, al mismo tiempo de que la velocidad de difusión del agua a partir de las disoluciones que bañan la superficie de los cristales de hielo. Si la velocidad de congelación es pequeña, se forman pocos núcleos de cristalización y los cristales de hielo crecen ampliamente. Si la velocidad de congelación aumenta, el número de cristales crece, mientras que su tamaño disminuye.

Parece ser que, para la mayoría de los alimentos, el tamaño y distribución de los cristales de hielo tienen una influencia muy ligera en las propiedades organolépticas de los productos. A pesar de esto, si la congelación es muy lenta se puede producir un exudado excesivo en la descongelación, mientras que la congelación rápida permite preservar las propiedades de ciertos productos.

El aumento de volumen que acompaña la congelación del agua es del 8 al 10 %. En el caso de los alimentos esto es menor (6 % en promedio), debido a que solamente se congela parte del agua presente en el alimento, además de la presencia lógica de aire en los productos. Esta "dilatación" es importante, sobre todo en el diseño de equipos. Cuando se da un proceso de congelación muy rápido (uso de nitrógeno líquido), existe la posibilidad de que se presenten fracturas debido a las presiones internas generadas.

La conductividad térmica del hielo es cuatro veces mayor que la del agua, por lo que es un factor a tomar en cuenta en la velocidad de congelación.

La duración real del proceso de congelación depende de diversos factores, relativos principalmente al producto a congelar y al equipo utilizado, por ejemplo: a) dimensiones y forma del producto; b) temperaturas de entrada y salida del producto; c) características del sistema o equipo de congelación (capacidad, refrigerante, número de etapas, configuración, etc.).

El sistema más utilizado hoy en día para la producción de frío en la industria agroalimentaria es el de compresión mecánica. El sistema de absorción tuvo una gran aceptación en la era inicial del frío industrial, pero fue perdiendo terreno a medida de que las máquinas de compresión se fueron perfeccionando. No obstante, actualmente puede ser viable el sistema de

³⁴ Laboratory Manual, experimento 19, freezing point diagram, p.p. 153

producción de frío por ciclo de absorción de algunas industrias agroalimentarias, si se tiene cogeneración y se cumple con una serie de condiciones.³⁵

“La congelación criogénica quizá debe definirse como la congelación a muy bajas temperaturas, Los refrigerantes que son usados para tales propósitos poseen características particulares que los hacen potencialmente absorbentes de calor a tal grado que se trabajan sistemas a temperaturas de -196 °C y -120 °C (temperaturas de ebullición del nitrógeno y dióxido de carbono, ambos en estado líquido).

Las ventajas de estos sistemas de congelación se reflejan en la rapidez para congelar cualquier tipo de alimento, preservando sus características de sabor y frescura.

Muchos alimentos han dado resultados satisfactorios mediante el congelamiento “rápido” obtenido con los sistemas comúnmente usados tales como la inmersión de salmueras, congelamiento con doble placa y corrientes de aire frío. Sin embargo, son pocos los métodos que permiten obtener productos con excelente calidad. Actualmente el procesador de alimentos ha recurrido a las técnicas de congelamiento ultra-rápidas, las cuales, además de la de proveer alimentos de gran calidad, exigen poco espacio la inversión inicial no es tan alta si se compara con la demanda de los sistemas tradicionales. Así mismo, permite ahorro en los tiempos de mantenimiento y de mano de obra para su operación.”

Comúnmente los sistemas de congelación criogénica se catalogan como sigue:

1. Congelación con nitrógeno líquido:

- Inmersión del alimento en el seno del líquido criogénico.
- Esparcido del nitrógeno líquido sobre el alimento.
- Circulación de vapores del nitrógeno sobre el alimento.

2. Congelación con dióxido de carbono:

- Esparcido de CO₂ líquido.
- Contacto con hielo seco.

Lo más importante quizá, después de mantener la calidad inalterable del producto, sea que permite adaptarse a sistemas de alta producción de alimentos, fomenta los sistemas de operación continua y es flexible para alternar la congelación de diferentes alimentos en el mismo equipo, sin el molesto intercambio de olores y sabores”.³⁶

Como se ha mencionado, el control del contenido del agua en los alimentos es importante, tanto en las reacciones bioquímicas y el crecimiento de microorganismos se ve influenciado por este factor, que a su vez, se ve ligado a la actividad del agua en el alimento, a. Este fenómeno es estudiado por PRIOR³⁷, LERICI³⁸, HOO³⁹, CHEN⁴⁰, en sus trabajos publicados.

³⁵ Una Ventana a los Sistemas de Refrigeración, Industria Alimentaria, enero de 1995, p.p. 34.

³⁶ La Congelación Criogénica, Industria Alimentaria, septiembre-octubre de 1992, p.p. 40-42.

³⁷ PRIOR, B. A. Measurement of Water Activity in Foods: A Review, Journal of Food Protection, Vol. 42 No. 8, (1979), pp 668-674.

³⁸ LERICI, C. R., PIVA, M., DALLA ROSA, M., Water Activity and Freezing Point Depression of Aqueous Solutions and Liquid Foods, Journal of Food Science, Vol. 48 (1983), pp 1667-1669.

³⁹ HOO, A. F. y McLELLAN, M.R., The Contributing Effect of Apple Pectin on the Freezing Point Depression of Apple Juice Concentrates, Journal of Food Science, Vol. 52 No. 2 (1987), pp 372-374.

⁴⁰ CHEN, C.S., NGUYEN, T.K. y BRADDOCK, R.J. Relationship Between Freezing Point Depression and Solute Composition of Fruit Systems, Journal of Food Science, Vol 55, No. 2 (1990), pp 566-569.

De forma general, establecen métodos para calcular la actividad del agua en los alimentos, algunos ligados al cálculo de descenso del punto de congelación.

Como se ha visto en la expresión I.7.7, la actividad es el parámetro con valores de 0 a 1 además de depender de la temperatura, la actividad varía ligeramente por encima del rango de temperaturas que permitan el crecimiento microbiano.

Inicialmente el trabajo de PRIOR⁴¹ nos menciona someramente un método para determinar puntos de congelación el cual es confiable para calcular actividades con valores mayores a 0.8 .

El punto de congelación o fusión se determina con termómetro calibrado, ya sea de mercurio o eléctrico con una sensibilidad de 0.1 °C. con lo que se obtendrán valores de actividad hasta tres cifras decimales. Las muestras son enfriadas en un baño de alcohol por debajo de los 0°C y enfriada adicionando hielo para sobreenfriar la solución. Obteniéndola temperatura de fusión, se puede calcular entonces número de moles del soluto. n_2

$$n_2 = g\Delta T_f / 1000 k_f \dots\dots\dots \text{III.3.1}$$

Donde: g es la masa en gramos del solvente.

ΔT_f es el descenso de punto de fusión (véase ec.III.2.23).

k_f es la constante crioscópica (véase ec.III.2.33; 1.86 para el agua).

Con base a lo expuesto con la *ley de Raoult* (ec. II.7.7 y II.7.8) se calcula la actividad consultando los valores de las presiones de vapor del solvente. Se menciona que la presión del método fue calculada obteniéndose un ± 0.002 unidades de a.

LERICI⁴² nos presenta un trabajo más minucioso y concreto sobre la actividad del agua y el descenso del punto de congelación. Este trabajo una comparación de dos métodos que ayudan a calcular la a de algunos alimentos líquidos. Uno de ellos, es por medio de la utilización de un hidrómetro eléctrico y otro es la determinación del descenso del punto de congelación. Esta última presenta una ventaja con respecto al hidrómetro: se puede determinar a de soluciones conteniendo etanol.

Así como en el trabajo descrito anteriormente, el descenso del punto congelación se determina usando una muestra de 100 mL sometida a una temperatura de 30 °C inferior al punto de congelación, con agitación continua, fabricando una gráfica de temperatura vs tiempo con lecturas obtenidas de un termoresistor .

Con el punto de congelación conocido se calcula a a partir de las relaciones basadas en la ec. de Clausius Clapeyron, mostrada con la expresión III.2.22 y la igualdad mostrada en la expresión II.7.8.

$$\ln a_1 = - (\Delta H_{Mf} / R) (1/T_f - 1/T_f^0) \dots\dots\dots \text{IV.3.2}$$

⁴¹ PRIOR, B. A. op. cit., pág. 669

⁴² LERICI, C. R., PIVA, M., DALLA ROSA, M., op. cit., pp 1667-1669.

Simplificando la expresión anterior y sustituyendo valores conocidos, se utiliza la expresión.

$$-\ln a = 722.37(1/T) - 2.644 \dots\dots\dots\text{IV.3.3}$$

Por otro lado se tomaron en cuenta otras dos expresiones, (una de ellas solución numérica de la otra), que son:

$$-\ln a = 27.622 - 528.373(1/T) - 4.579 \ln T_f \dots\dots\dots\text{IV.3.4}$$

$$-\ln a = 9.6934 \times 10^{-3} (T_f^\circ - T_f) + 4.761 \times 10^{-6} (T_f^\circ - T_f)^2 \dots\dots\dots\text{IV.3.5}$$

Usando estas expresiones (ec. IV.3.3, IV.3.4 y IV.3.5) se realizaron comparaciones entre ellas para el cálculo de actividades obtenidas usando solo los resultados de las ec. IV.3.3 y IV.3.5 y las generadas por el hidrómetro.

Complementando el trabajo se realizaron determinaciones de T_f de soluciones acuosas con etanol, glucosa, fructosa y ambos (1:1) a diversas concentraciones, además del cálculo y comparación de las actividades obtenidas.

Otro aspecto importante ligado a las propiedades coligativas es el de calcular los requerimientos necesarios y suficientes para la refrigeración de jugos y concentrados. Esto sin lugar a dudas, se encuentra ligado a la preservación de alimentos, anteriormente mencionados, sin embargo, el tema del congelamiento es un tema importante en el procesamiento de los jugos de fruta. Con relación a esto se encuentra uno de los trabajos presentados por CHEN⁴³ y sus colaboradores. En este trabajo se plantea la importancia del descenso del punto de congelación relacionado con la concentración. Tal relación se representa por medio de curvas de enfriamiento las cuales, obviamente, serán distintas para cada jugo a experimentación. En este trabajo sometido se establece que los jugos de fruta son soluciones tipo glucosa fructosa sucrosa - ácido cítrico, por lo tanto se realizan curvas de enfriamiento para este tipo de soluciones. Tal analogía sugiere que puede representar jugos de cítricos. Para jugos de fruta reales se realizan determinaciones de contenido de ácido por medio de una titulación, así como la determinación de la composición de los azúcares por medio de cromatografía de gases, según metodología de la AOAC⁴⁴. Las cantidades de sólidos solubles se evalúan con un refractómetro en °Brix.

En este documento se evalúa el peso molecular de dos especies de jugos de naranja, por medio del descenso del punto de congelación, Este método se plantea anteriormente. Los resultados obtenidos se compararon con datos obtenidos de la literatura para diversos jugos, con respecto a un modelo de jugo cítrico y modelos con azúcares únicamente. Con toda esta

⁴³ CHEN, C.S., NGUYEN, T.K. y BRADDOCK, R.J. op. cit., pp 566-569.

⁴⁴ AOAC. 1984. Official Methods of Analysis 14ª de. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C.

información se elaboraron modelos semiempíricos, útiles en la predicción del equilibrio en sistemas de congelamiento.

El descenso del punto de congelación no sólo es aplicable a jugos de cítricos (como el de naranja) por medio de la adición de azúcares. En el caso del jugo de manzana, se puede utilizar un polímero conocido como pectina, utilizada en el campo de la criobiología.

El trabajo presentado por HOO y McLELLAN⁴⁵ nos ofrece un análisis de la influencia que tiene la pectina en el descenso del punto de congelación para distintas concentraciones del jugo de manzana. Es importante mencionar que los equipos de refrigeración comunes alcanzan temperaturas entre -12°C a -21°C lo cual presenta dificultades en el caso de jugos de manzana, ya que estos se congelan a -8°C típicamente. Lo anterior provoca el buscar alternativas de preservación, que no impliquen el modificar demasiado las características del jugo y en general que nos permitan el conservar este producto y tener disponible con una de sus características típicas para que sea consumible: líquido.

La experimentación desarrollada y mostrada en el artículo relacionado menciona la determinación del punto de congelación usando un aparato Beckmann, el cual se trata de una celda enfriada por un baño de alcohol isopropílico, con agitación constante, donde se miden las temperaturas con un termómetro digital, el que a su vez manda a una computadora, para construir de la curva de enfriado correspondiente. Posteriormente se determina las concentraciones de pectina y otros componentes en las muestras de jugo de manzana.

De igual forma, la actividad en el agua a , es un parámetro importante en la industria quesera, que debe ser objeto de control, ya que la a está relacionada con el tipo de cuajada y con la calidad, estabilidad y seguridad sanitaria tanto del queso fresco como del madurado.

Más simple que el cálculo de la a , es la estimación gráfica directa de esta en los quesos a partir de las composiciones publicados en la bibliografía o análisis químicos rutinarios, o en su defecto, a partir de parámetros físicos. En el primero de los mencionados, se puede obtener al menos una aproximación de exactitud razonable, (lo cual depende de la confiabilidad de los datos experimentales de origen), acerca de la a de quesos de diferentes tipos, mientras que el último, (basado en la medida física indirecta de la a como otros métodos experimentales), permite la determinación confiable de la a de las diversas variedades de quesos en el mercado.⁴⁶

En la literatura existen diversas expresiones que nos ayudan a calcular la actividad. Sin embargo, el cálculo de este parámetro, se puede realizar a partir de las propiedades coligativas, como es el caso de punto de congelación.

Existe un método crioscópico para la determinación de la a de alimentos sólidos, que es particularmente adecuado para el control de calidad industrial de todo tipo de quesos, dado que las fábricas de quesos disponen de crioscopos para determinar el aguado de la leche. El principio del método consiste en extraer con agua, en condiciones estándar, los solutos de bajo peso molecular depresores de la actividad del agua del queso, medir el punto de congelación incipiente en el extracto y encontrar la relación entre el punto crioscópico del extracto (°C) y la a

⁴⁵ HOO, A. F. y McLELLAN, M.R., op. cit., pp 372-374.

⁴⁶ ESTEBAN, M.A., MARCOS, A. Y LÓPEZ, P. Gráficas para determinar la actividad del agua de los quesos a partir de parámetros químicos y físicos sencillos. Alimentaria, Vol. 21 (1990)

del queso sin extraer. El procedimiento es simple: homogeneizar una parte del queso con tres de H₂O, centrifugar ligeramente para separar la fase acuosa de la grasa sobrenadante y depósito del material insoluble, enfriar unos minutos en baño de hielo para solidificar la capa de grasa y determinar el punto crioscópico del extracto acuoso. A partir del punto crioscópico del extracto, calcular la *a* del queso aplicando la ecuación:

$$a = 1.0155 + 0.1068 T_f \dots\dots\dots\text{III.3.6}$$

Con esta ecuación se puede construir una gráfica tipo nomograma para la rápida conversión de los puntos de congelación a actividades y viceversa.

Podrían construirse termómetros con escala calibrada, no de temperatura, sino que en escala de *a*, para la lectura directa de la misma. De forma similar, se pueden adaptar termómetros digitales que mediante modificaciones electrónicas sencillas. La relación entre el punto crioscópico y la *a* pierde la tendencia lineal por debajo de *a* = 0.90.

III.4 Aumento del punto de ebullición en alimentos líquidos

Así como los jugos requieren temperaturas bajas para su conservación, también requieren temperaturas altas en su elaboración.

En la fabricación de jugos es común el uso de evaporadores, que evidentemente pueden provocar la pérdida de agua y el cambio de concentración de sólidos disueltos en el producto.

La concentración y separación de sólidos disueltos de un líquido generalmente se efectúa con evaporadores. En el caso de la destilación, la separación es similar y se desarrolla para sistemas multicomponente.

El uso de la evaporación se extiende a las industrias química, petrolera, alimenticia, farmacéutica, del papel, textiles, etc. Existen muchos tipos de evaporadores, cada uno es seleccionado de acuerdo a la aplicación, operación, costo y eficiencia.

El funcionamiento básico de un evaporador es relativamente sencillo: el calentamiento de un contenedor produce vapores provenientes de una solución, los cuales dejan la cámara, dando como resultado un aumento de concentración de sólidos disueltos en el contenedor (véase fig. 18).

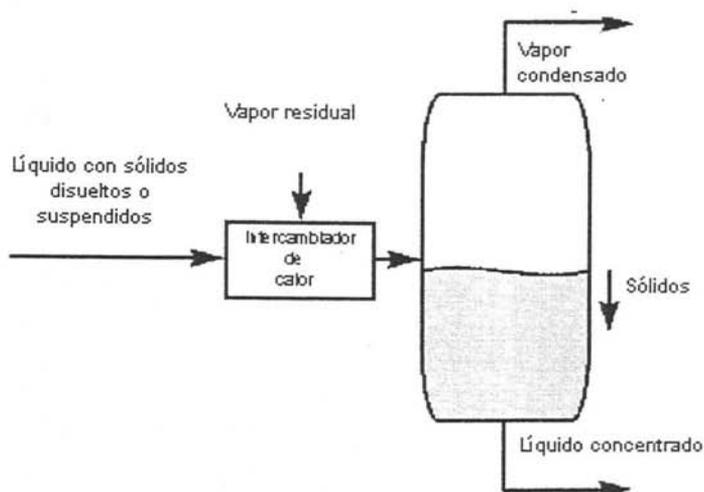


Figura 18. Esquema de un evaporador básico.

De cualquier forma, los evaporadores pueden ser utilizados para producir agua pura (cuando la corriente evaporada es el producto deseado) y el concentrado recuperado en el fondo (cuando el líquido concentrado es el producto deseado). Estos equipos se pueden ocupar en procesos por lotes o continuos.

La evaporación por lotes se elige cuando su uso no es frecuente, es el caso de los equipos usados para corrientes de desperdicio que generalmente operan 8 horas a la semana, o donde cada lote requiere ser identificado para reducir costos potenciales de un producto retirado del mercado (caso que se presenta en la industria farmacéutica).

En el caso de los evaporadores continuos se utilizan comúnmente en procesos como la producción de sal de mesa y algunos concentrados azucarados.

Los parámetros clave en el diseño de cualquier evaporador son la temperatura y la presión, además de la concentración. En la mayoría de los evaporadores usados para procesar suero de queso la temperatura de operación ronda los 140 °F para evitar quemaduras del producto. En la industria farmacéutica, específicamente cuando se trabaja con enzimas, se pueden requerir de temperaturas menores para la evaporación y así evitar degradaciones.

Se sabe que el agua ebulle a determinada presión, sin embargo, la presencia de sólidos disueltos disminuye la presión de vapor en proporción de la concentración de tales sólidos. Cuando una corriente es concentrada en un evaporador, la temperatura puede elevarse si la presión es mantenida a un nivel constante. Este aumento de temperatura es denominado aumento del punto de ebullición, que se ha descrito anteriormente.

Esto nos hace pensar en la importancia de conocer propiedades como el punto de ebullición así como factores que pueden influir, ya que al ser compuestos orgánicos su exposición a ciertas temperaturas puede provocar daños a la estructura física y química del producto. El conocimiento de las características de la materia prima, así como del producto deseado nos da la pauta para desarrollar y operar un proceso de fabricación adecuado y eficiente.

Como se ha mencionado, en la fabricación de jugos de fruta se aplican tratamientos térmicos de mayor o menor intensidad. Si bien estos tratamientos son necesarios, tienen efectos no deseados sobre el producto final, provocando la pérdida o degradación de alguno de sus componentes nutricionales como aminoácidos, azúcares y vitaminas lo que nos conduce a la formación de productos con pigmentaciones oscuras englobadas bajo el término de pardeamiento no enzimático.

De otra forma, DÍAZ N. y CLOTET R.⁴⁷ nos presentan este fenómeno provocado por los tratamientos térmicos como una pirólisis, que para el caso de las soluciones azucaradas es denominado caramelización. En el caso de los disacáridos, existe una hidrólisis previa que produce los correspondientes monosacáridos y estos se transforman en enoles. Seguidamente aparece la deshidratación del enol que produce derivados furánicos que se polimerizan finalmente dando lugar a pigmentos macromoleculares oscuros. Tal proceso depende directamente del pH del sistema. Cabe destacar el notable contenido de sacarosa en los jugos de fruta, la cual, a las temperaturas de tratamiento puede hidrolizarse en glucosa y fructosa y, por tanto, aumenta el contenido de azúcares reductores que intervienen en reacciones de tipo Maillard (Babsky 1986). Este tipo de pardeamiento se ve favorecido por las altas temperaturas existentes en la etapa de evaporación en la concentración de los jugos, variando el grado de pardeamiento según el contenido de sólidos solubles. El estudio de este tipo de fenómenos nos permite conocer un poco acerca de las cinéticas de pardeamiento a partir de las cuales se pueden prever ciertas condiciones para el diseño de evaporadores y su correcto funcionamiento, además, tales fenómenos son generalmente paralelos a los cambios de sabor y aroma de los jugos. En las reacciones de pardeamiento no enzimático los sustratos mayoritarios son los compuestos carbonílicos, y en primer lugar los azúcares reductores (glucosa, fructosa, lactosa), aunque también pueden serlo los ácidos orgánicos como el ácido ascórbico, la vitamina K, además de polifenoles y aromas naturales entre otros.

La variación del color provocada por las reacciones de pardeamiento no enzimático en jugos de frutas en función del tiempo puede describirse mediante modelos cinéticos de orden cero o de primer orden que dada su mayor simplicidad y los resultados satisfactorios que con ellos se consiguen, son los más utilizados.

La importancia que este tipo de estudios tiene sobre el fenómeno de las propiedades coligativas se ve fundamentada en que son aspectos relacionados con la composición de las soluciones, en este caso jugos de fruta, que como se ha recalado, son importantes en el aumento del punto de ebullición. Además, para el desarrollo de metodologías demostrativas de esta propiedad es necesario conocer los posibles cambios generados por el tratamiento mismo, para así poder assimilar mejor el fenómeno y diseñar correctamente los equipos utilizados o relacionados con dicho tratamiento.

A continuación se compararan tres estudios relacionados al pardeamiento no enzimático, que a su vez nos servirán de base para entender otro trabajo descrito posteriormente.

Inicialmente podemos comparar los objetivos perseguidos por los tres documentos, lo que nos reflejara la relación existente entre ellos, así como la que guardan estos con la propiedad coligativa correspondiente:

⁴⁷ DÍAZ N. y CLOTET, R. Cinética de la Caramelización en Soluciones Azucaradas Simples, Alimentaria, Enero-Febrero 1995, No. 35.

* Valorar el cambio del color sufrido por los azúcares en soluciones acuosas con diferentes condiciones (pH, a_w , temperatura).⁴⁸

* Estudiar la cinética del pardeamiento no enzimático en jugos de manzana de dos distintas variedades y la influencia del contenido en sólidos solubles y de la temperatura del tratamiento.⁴⁹

* Describir cuantitativamente el pardeamiento no enzimático en un jugo de manzana de 11°Brix producido por tratamientos térmicos mediante el seguimiento de diversos parámetros, y a la vez ensayar modelos cinéticos que se ajusten al modelo observado. Comprobar si el índice de pardeamiento permite realizar un seguimiento efectivo del efecto de los tratamientos térmicos.⁵⁰

Los objetivos presentados en los tres trabajos se encuentran enfocados principalmente al aspecto del estudio cinético, lo cual para nuestro estudio global no es lo principal. Sin embargo, se manifiesta la importancia de la cantidad de los sólidos solubles, específicamente de diferentes azúcares presentes en los jugos de fruta. El primer trabajo nos introduce a la importancia de los azúcares en los tratamientos térmicos, sin mencionar un alimento en específico como lo hacen los dos siguientes. Se analiza la influencia del pH, la actividad del agua y la temperatura a lo largo del tiempo (20 días de tratamiento térmico). Los dos posteriores se enfocan al estudio del jugo de manzana de forma específica (uno de ellos una comparación de jugos de dos diferentes especies de manzanas), además de mencionar más a fondo los posibles mecanismos orgánicos que se dan en las reacciones. De ahí la importancia de la cinética de cada una de ellas. En general, los tres nos plantean el seguimiento de una reacción de tipo endotérmica de descomposición por métodos colorimétricos, con el fin de poder adaptar un modelo matemático y predecir su comportamiento cinético, a partir de ciertas propiedades de los compuestos estudiados.

En el primer trabajo se estudiaron soluciones de azúcares por separado que fueron: xilosa, glucosa, fructosa, maltosa y sacarosa. En los otros trabajos se estudiaron jugos de manzana, el cual a su vez fue modificado en concentración y ligeramente en composición. En el primer trabajo se efectúan ajustes en el pH a partir de la adición de NaOH o de ácido acético, de la misma forma se ajusta la actividad del agua en la solución adicionándole solución saturada de NaCl. Los ajustes mencionados anteriormente le dan distinta importancia al estudio presentado por DIAZ, N. ya que nos muestra, aunque de forma muy ligera, la influencia de los parámetros modificados antes mencionados.

Importante también es señalar que el seguimiento colorimétrico del pardeamiento se realiza a una longitud de onda de 420 nanómetros, lo cual es aplicable en los estudios sobre el jugo de manzana. Para el caso del estudio sobre las soluciones azucaradas simples se utiliza la misma aunque con un ajuste restando la absorbancia registrada a 550 nm, lo cual no se justifica plenamente en el documento.

En el segundo documento se indica que para la determinación de la cantidad de sólidos solubles en el jugo se utilizó la metodología de la AOAC No. 932.12 (1980). La determinación de

⁴⁸ Idem

⁴⁹ IBARZ, A. y NAVÉS J. Efecto de la Temperatura y Contenido de Sólidos Solubles Sobre la Cinética de Pardeamiento No Enzimático de Zumos Clarificados de Manzana, Food Science and Technology International, 1995, No. 1

⁵⁰ GARZA, S. y otros, Evolución del color, azúcares y HMF en el Tratamiento Térmico de Zumo de Manzana, Food Science and Technology International, 1996, No. 2

la actividad se realizó tanto en el primer documento como en el segundo con la ayuda de aparatos NOVA SINA AG, de distinto modelo en cada caso. En el tercer documento se requirió de utilizar la técnica de HPLC (cromatografía de líquidos de alta resolución en sus siglas en inglés) para la cuantificación de los azúcares (fructosa, glucosa y sacarosa), siendo la mezcla móvil la mezcla de acetonitrilo-agua (80:20). Tal determinación se realizó comparando las áreas por el método de patrón externo, usando como referencia disoluciones patrón de los azúcares a determinar. En los tres casos aparentemente se utilizaron espectrofotómetros para el seguimiento del color en la reacción, en los dos últimos se especifica el uso de celdas de 1 cm de paso.

Teniendo cierta noción de las características iniciales, así como de algunos aspectos de los tres experimentos, se describirán brevemente algunos de los resultados y conclusiones a los que se llegaron en las experiencias citadas y que justifican su importancia por sí solas en el tema en cuestión.

De inicio se observó que al incrementarse la temperatura reacciona de la misma forma el color de las muestras, mayormente en el caso de los monosacáridos (xilosa, glucosa, maltosa), esto debido quizás a la diferencia de moles activos en cada caso.

El pardeamiento es mucho más intenso en la gama alcalina de pH inicial en todos los casos de los azúcares reductores, tanto disacáridos como monosacáridos. En el caso de la sacarosa el efecto es al contrario, obteniéndose un índice mayor a pH alto.

Los pardeamientos no enzimáticos se ven claramente afectados por el contenido de sólidos solubles en la muestra.

Los valores de las energías de activación disminuyen con el aumento de la actividad del agua, o lo que es lo mismo, con la disminución de sólidos solubles.

Las cantidades de las constantes cinéticas aumentan con la temperatura de tratamiento, lo que indica que la hidrólisis de la sacarosa se ve acentuada con el aumento de la temperatura.

Según el primer documento, el modelo cinético que mejor se adapta según los datos obtenidos es el de orden cero, excepto en el caso de la sacarosa que se adapta mejor al orden uno. En los dos siguientes documentos se concluye la dificultad de discernir entre los dos modelos para representar la cinética de pardeamiento. Sin embargo, se eligen tanto el orden cero y uno en los siguientes dos documentos, respectivamente.

Se concluyó que la reactividad general para los azúcares es:

Fructosa > Xilosa > Sacarosa > Glucosa > Lactosa > Maltosa

El panorama anteriormente mostrado sirve de base para el análisis del siguiente trabajo, el cual se ha condensado debido a su muy cercana relación con el tema general de esta tesis, lo que nos dará un panorama más amplio de la importancia de esta propiedad coligativa en el ámbito industrial.

Efecto de la concentración y la presión en el aumento de la temperatura de ebullición del jugo de manzana y soluciones azucaradas relacionadas.⁵¹

En la actualidad, cerca de 300,000 toneladas por año de manzanas producidas en Argentina son procesadas para obtener jugo de manzana clarificado concentrado con el fin de abatir costos de transportación e incrementar la vida del producto. Los evaporadores de múltiple efecto son usados comúnmente en plantas de procesamiento de frutos para eliminar agua por vacío y temperaturas bajas sin que existan cambios en la composición de los sólidos. Sin embargo, en la actualidad los jugos de manzana clarificados son susceptibles al deterioro durante la concentración (Toribio et al 1984). Este proceso puede ser diseñado y operado de manera eficiente si las propiedades termofísicas y termodinámicas de los jugos, en particular el punto y el aumento del punto de ebullición, son conocidos.

La información sobre el aumento del punto de ebullición (ΔT_b) de los jugos de fruta, especialmente el jugo de manzana, a las condiciones encontradas usualmente en los evaporadores comerciales no existe o no se encuentra disponible. Existe literatura donde se encuentra una información muy variada con respecto a los jugos de fruta, sin embargo casi ninguno aborda alguna predicción del ΔT_b . A pesar de ello, si existen varios estudios sobre soluciones azucaradas compuestas principalmente por sacarosa.

El propósito del presente trabajo es:

- 1) Medir el aumento del punto de ebullición de jugo de manzana clarificado como una función de la presión y de la concentración de sólidos solubles.
- 2) Relacionar los resultados obtenidos con aquellos que se obtengan con soluciones de azúcares puros.
- 3) Obtener predicciones de ΔT_b a partir de conocer la composición química del jugo.

Consideraciones teóricas

El jugo de manzana clarificado es esencialmente una solución acuosa de varias sustancias no volátiles, principalmente fructosa, glucosa, sacarosa y ácido málico, en equilibrio con vapor de agua en el punto de ebullición. Cualquier otro componente volátil, naturalmente presentes en la fruta, son despojados previamente en la clarificación enzimática y pueden ser considerados como despreciables en el producto final. Entonces, sólo la influencia de los sólidos solubles es considerada en el punto de ebullición.

Dos métodos distintos pueden ser usados para describir el aumento del punto de ebullición de soluciones azucaradas y jugos de fruta como una función de la presión (punto de ebullición del agua) y la concentración de los sólidos solubles. En la primera propuesta, las correlaciones empíricas son presentadas usando datos experimentales del equilibrio líquido-vapor de las soluciones. El uso de los modelos disponibles usados para describir la presión de vapor del agua pura puede extenderse a las soluciones acuosas. Así que, la correlación derivada de la ecuación de Clausius-Clapeyron puede ser expresada de la forma:

⁵¹ CRAPISTE, G. H. y LOZANO, J. E., Effect of Concentration and Pressure On The Boliling Point Rise of Apple Juice and Related Sugar Solutions, Journal of Food Science, Volumen 53 (3) E.U.A., 1988

$$\ln P = A(W) - B(W) / T \dots\dots\dots\text{III.4.1}$$

o la ecuación de Antoine, la cual se puede escribir de la siguiente forma:

$$\ln P = A(W) - B(W) / (T + C(W)) \dots\dots\dots \text{III.4.2}$$

En estas ecuaciones, P es la presión (mbar), T es la temperatura de ebullición (K) y W representa la concentración en masa de sólidos solubles (% en peso o °Brix). Obviamente existen relaciones más complicadas y precisas que pueden ser propuestas. De cualquier forma, los coeficientes A, B y C en las ecuaciones anteriores son el resultado de funciones complejas de concentración y sólo en algunos casos el punto de ebullición es explícitamente obtenido de tales ecuaciones. En suma, la mejor representación puede ser obtenida si el aumento del punto de ebullición es usado en lugar de la temperatura de ebullición. Por las anteriores razones, se propone la siguiente ecuación:

$$\Delta T_b = \alpha W^\beta \exp(\gamma W) P^\delta \dots\dots\dots \text{III.4.3}$$

Donde ΔT_b es el aumento del punto de ebullición (°C) y los parámetros α , β , γ y δ serán evaluados a partir de información experimental.

En una segunda aproximación, expresiones teóricas son derivadas para estimar la elevación del punto de ebullición en soluciones. A partir de consideraciones termodinámicas se muestra de forma integral la ecuación del aumento del punto de ebullición como sigue:

$$\ln a_w = \Delta H_v / R (1/T - 1/T_w) \dots\dots\dots \text{III.4.4}$$

Donde a_w es la actividad del agua, ΔH_v el calor latente de evaporación del agua (Kcal/Kg mol), la constante de los gases R (1.987 Kcal/Kg mol °C) y T_w la temperatura de ebullición del agua pura (K). De la ecuación anterior, la elevación del punto de ebullición se evalúa con:

$$\Delta T_b = T - T_b = \frac{T_w}{1 + (\Delta H_v / RT_w \ln a_w)} \dots\dots\dots \text{III.4.5}$$

Para el caso particular de las soluciones ideales, usando la ley de Raoult se tiene:

$$\Delta T_b = \frac{-T_w}{1 + (\Delta H_v / RT_w \ln \chi_w)} \dots\dots\dots \text{III.4.6}$$

y para soluciones ideales diluidas, la ecuación anterior se puede simplificar a:

$$\Delta T_b = (RT_w^2 / \Delta H_v)(1 - \chi_w) \dots\dots\dots \text{III.4.7}$$

Donde χ_w es la fracción molar de agua. Las ecuaciones son formas simplificadas de la ecuación de la elevación del punto de ebullición, la cual sólo es válida para soluciones ideales. Esto requiere el conocer la fracción molar del soluto pero es independiente del tipo de soluto presente. Su aplicabilidad ha sido revisada en soluciones reales de azúcares.

La ecuación III.4.5 puede ser usada para predecir la elevación del punto de ebullición si la actividad del agua de la solución es una función de la temperatura y si la concentración es conocida. Como sea, esta información experimental difícilmente se encuentra disponible y para cuestiones prácticas nuestro interés será enfocado en aquellas expresiones donde el cálculo del ΔT_b sea de forma simple. Estos requerimientos dejan de lado las consideraciones acerca de los procedimientos teóricos y aquellos métodos basados en tratamientos termodinámicos de sistemas multicomponentes, tal como lo propone Kadlec et al (1981), donde los coeficientes de interacción entre los componentes se debe conocer.

La ecuación III.4.5 será usada en este trabajo para desarrollar un método relativamente simple para estimar el aumento del punto de ebullición de jugos de fruta con base a datos experimentales de soluciones individuales. Si bien muchas expresiones han sido presentadas para la predicción de la actividad del agua de soluciones acuosas multicomponentes (Teng y Seow, 1981), la ecuación propuesta por Ross (1975) se considera aquí, ya que tiene una considerable exactitud y una forma simple. La expresión es de la forma:

$$a_w = \prod_i (a_w)_i \dots\dots\dots \text{III.4.8}$$

Donde $(a_w)_i$ representa la actividad del agua de soluciones binarias del componente y a la misma concentración y temperatura en una solución multicomponente. La sustitución de la ecuación III.4.8 en la ec. III.4.5 nos resulta en:

$$\Delta T_i / T_w = S / (1-S) \dots\dots\dots \text{III.4.9}$$

$$S = \sum_i \frac{\Delta T_{bi} / T_w}{1 + \Delta T_{bi} / T_w}$$

Entonces el ΔT_i de las soluciones complejas como el jugo de manzana puede ser calculado a partir de una composición química conocida y de la elevación del punto de ebullición de soluciones acuosas binarias de los componentes principales a la misma presión y concentración de la solución compleja. Esto puede ser probado bajo ciertas condiciones, donde $\Delta T_i / T_w \ll 1$, siendo una consideración razonable para la mayoría de los casos, la ecuación III.4.9 puede aproximarse como:

$$\Delta T_b = \sum_i \Delta T_{bi} \dots\dots\dots \text{III.4.10}$$

Materiales y métodos

Materiales

El jugo de manzana concentrado fue obtenido de una fuente comercial (Coop. Julia y Echarren, Buenos Aires, Argentina). Muestras con varios grados de sólidos solubles fueron reconstituidas a partir de un concentrado de 72 °Brix con agua destilada. Las soluciones de sacarosa, fructuosa y glucosa fueron preparadas con azúcares puros y agua destilada. Todos los reactivos y químicos fueron de grado analítico de la marca Sygma Chem. Co.

Análisis físico y químico

Los sólidos solubles fueron medidos como °Brix (jugo) o índice de refracción n_D^{20} (soluciones azucaradas) con un refractómetro Bench a $20\text{ °C} \pm 0.1\text{ °C}$. La acidez total, el pH, los azúcares totales y los reducidos fueron determinados de acuerdo a los métodos de la AOAC (1980). La tabla 1 muestra las características del jugo de manzana utilizado en este trabajo.

Aparatos

La determinación experimental del punto de ebullición fue hecha con un aparato con recirculación usado para la medición del equilibrio vapor-líquido (NORMAG A.G.), diseñado para eliminar los problemas originados por las grandes cantidades de calor manejadas. Una representación esquemática del aparato se muestra en la figura 19.

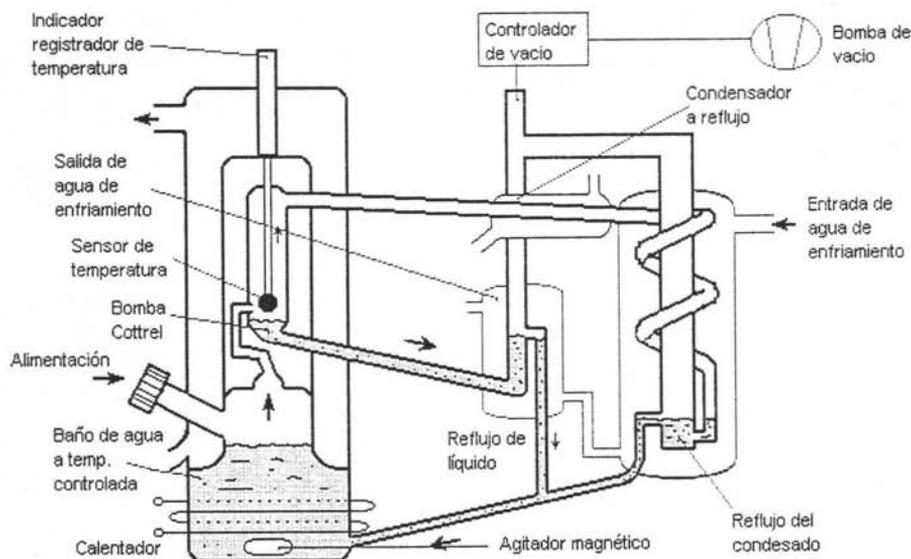


Figura 19. Diagrama esquemático de la configuración experimental para la determinación de puntos de ebullición.

La separación de las fases vapor y líquido se llevo a cabo usando una bomba Cotrell. Las temperaturas fueron medidas y registrados por medio de un transductor, con una resistencia de platino acoplado a un termómetro digital de alta precisión. Se estimo que la inexactitud no excede $\pm 0.015^{\circ}\text{C}$. Una bomba de desplazamiento positivo fue utilizada para crear la presión de vacío necesaria, lo cual fue controlado con un controlador de presión digital en el rango de 50-1014 mbar (± 0.1 mbar).

Procedimiento experimental

La técnica ebulométrica de determinación del punto de ebullición, basada en el uso del aparato Cotrell ha sido usada en jugos de fruta (Varshney and Barhate, 1978; Moresi and Spinosi, 1980, 1984). En el presente estudio las condiciones experimentales fueron establecidas hasta obtener los siguientes requerimientos básicos, que los artículos antes mencionados no fueron totalmente controlados: 1) Inversión mínima de la sucrosa; 2) Determinación precisa de los sólidos solubles justo en el punto del equilibrio vapor-líquido.

Para el caso de soluciones con una viscosidad alta, como es el caso del jugo de manzana concentrado, se requieren algunas condiciones especiales. El ritmo de calentamiento tuvo que ajustarse de manera que el flujo de condensado fuera de 2 a 3 gotas por segundo, por lo que una muestra de 240 mL fue recirculada totalmente en un periodo de 2 a 4 min. La agitación fue cuidadosamente monitoreada para evitar proyecciones y oscilaciones excesivas del nivel del líquido en el recipiente de calentamiento donde se colectan las muestras de 0.2 mL con una jeringa. El método es inexacto por debajo de 70 mbars debido a las pobres características de ebullición de los jugos y soluciones de azúcares concentrados. No se necesitaron más de 15 minutos para alcanzar la temperatura de equilibrio bajo condiciones pobres de ebullición.

Resultados y Discusión

El método experimental fue probado con agua y soluciones de sacarosa en diversas condiciones de vacío, para varias concentraciones conocidas con excelentes resultados. El punto de ebullición fue determinado a 73, 123, 199, 311, 473 y 700 mbar, correspondientes a temperaturas de ebullición del agua en el rango de 40-90 $^{\circ}\text{C}$. El aumento del punto de ebullición fue calculado como la diferencia entre los puntos de ebullición de las soluciones y los del agua pura a la misma presión.

Tabla 3. Especificaciones del jugo de manzana concentrado.*

Sólidos solubles, $^{\circ}\text{Brix}$	12.0
Azúcares reducidos, g/Kg	91.50
Azúcares totales/g/Kg	107.67
Acidez total g/L	6.00
Fenólicos totales, ppm	6.89
Aminoácidos totales, meq/L	7.6

* Diluido a 12 $^{\circ}\text{Brix}$

Los jugos de fruta tienen diversas cantidades de sacarosa, azúcares reducidos y ácidos orgánicos (Mattick y Moyer, 1983). Cuando estos son calentados, el ácido cataliza la hidrólisis de la sacarosa la cual ocurre a una velocidad que es función de la temperatura, concentración y, por

supuesto, del pH. Si el agua se encuentra en exceso, como es el caso de los jugos de fruta, la hidrólisis de la sacarosa sigue una ecuación cinética de pseudoprimer orden. La dependencia de la temperatura puede ser descrita por medio de la ecuación de Arrhenius, con una energía de activación de apróx. 26.5 Kcal/mol que fue determinada por Schoebel (1969) para una solución saturada de ácido cítrico. Babsky (1986) indica que el pH afecta de forma significativa la velocidad de la hidrólisis y se reporta la dependencia de primer orden de la velocidad constante en el pH.

La inversión se puede pasar por alto en experimentos donde se manejen temperaturas moderadas, como lo muestra Dunning et al (1951) y es comprobado en este trabajo. Como sea, basándose en las consideraciones antes mencionadas se puede decir que para un jugo de manzana (pH = 3.5) calentado desde 40 a 100 °C por aproximadamente una hora, lo cual representa el tiempo necesario para determinar el punto de ebullición a diferentes presiones manteniendo constantes los sólidos solubles, por encima del 50 % de la sacarosa inicial hidrolizada. El punto de ebullición esta en función de la molaridad de la solución y la hidrólisis modifica fuertemente el número de moles. Diversas corridas fueron efectuadas para determinar las condiciones experimentales optimas basados en el análisis del contenido de sacarosa antes y después del tratamiento térmico. Las muestras de jugo de manzana requirieron de ser amortiguadas a pH = 5; la influencia del amortiguador fue indetectable en el punto de ebullición.

Los resultados de los aumentos del punto de ebullición de las soluciones de sacarosa, de azúcares reducidos y del jugo de manzana clarificado son mostrados en las figuras 20, 21 y 22.

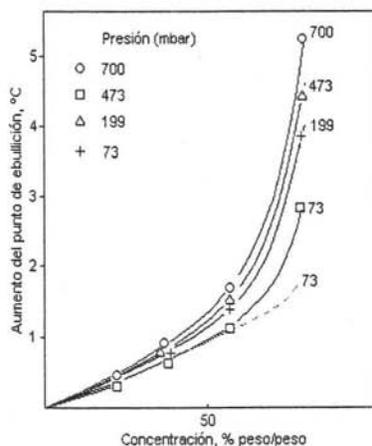


Figura 20. Aumento del punto de ebullición experimental como una función de la concentración y la presión. (-----) predicción teórica para soluciones ideales a 73 mbar.

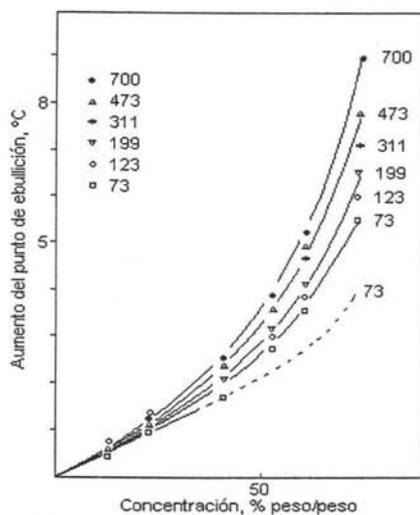


Figura 21. Efecto de la concentración en el aumento experimental del punto de ebullición de azúcares reducidos a diferentes presiones. (—) Predicción teórica a 73 mbar.

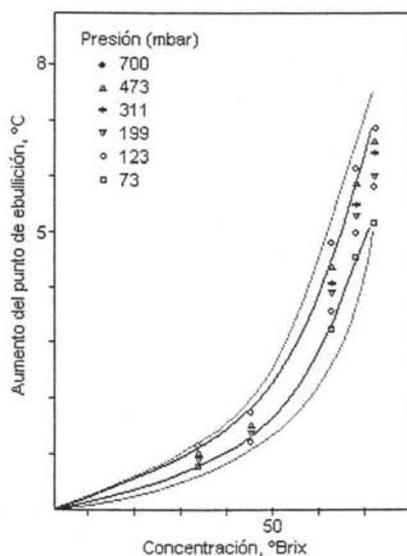


Figura 22. Efecto de la concentración en el aumento del punto de ebullición de jugo de manzana clarificado a diferentes presiones.

Se puede notar una fuerte dependencia de ΔT_b con la concentración y un notable incremento con la presión (o temperatura de ebullición del agua). Los valores experimentales de las soluciones de

sacarosa, (fig. 20), están de acuerdo con los resultados presentados en los estudios previos presentados por Dunning et al. (1951) y Honig (1953). Algunas diferencias entre los valores de ΔT_b para las soluciones de glucosa y fructosa son despreciables, ambos grupos de datos se presentan en la fig. 21 como punto de ebullición de los azúcares reducidos. Esto se puede explicar de acuerdo con la ecuación 5, a partir del punto de vista de que a una baja actividad del agua, la fructosa y la glucosa se comportan de forma muy similar, (Rüegg y Blanc, 1981). La comparación de las elevaciones en los puntos de ebullición del jugo de manzana y las soluciones de los azúcares a 700 mbar (fig. 22) muestra que ΔT_b del jugo de manzana se incrementa con la concentración, muy cercano a lo que se presenta con los azúcares reducidos. Por otro lado, se presentó un error significativo, superior al 60 % para el jugo a 72 °Brix puede ser introducido en la estimación de ΔT_b del jugo de manzana, por el uso de los datos experimentales generados por las soluciones de sacarosa, lo cual es una práctica común en el diseño de procesos. Este comportamiento se puede explicar considerando que la cantidad de azúcares reducidos se encuentra cercana al 85 % en el contenido total de azúcares en el jugo (Tabla 3).

El efecto de la presión en la elevación del punto de ebullición se puede apreciar mejor al graficar ΔT_b vs la temperatura de ebullición del agua para diferentes productos de concentraciones similares de sólidos solubles (fig. 23). Aunque la dependencia de la T_w esta basada en consideraciones termodinámicas antes establecidas, los datos experimentales se muestran en desacuerdo con los datos publicados por Moresi y Spinosi (1980) para los jugos de naranja, piña, mango y limón (Varshney y Barhate, 1978). La independencia de ΔT_b con la T_w , y los resultados anómalos mostrados en la fig. 23 se pueden atribuir a una hidrólisis parcial de la sacarosa, lecturas imprecisas de la presión y de la concentración de las muestras y en generar la una mal desarrollo de la experimentación.

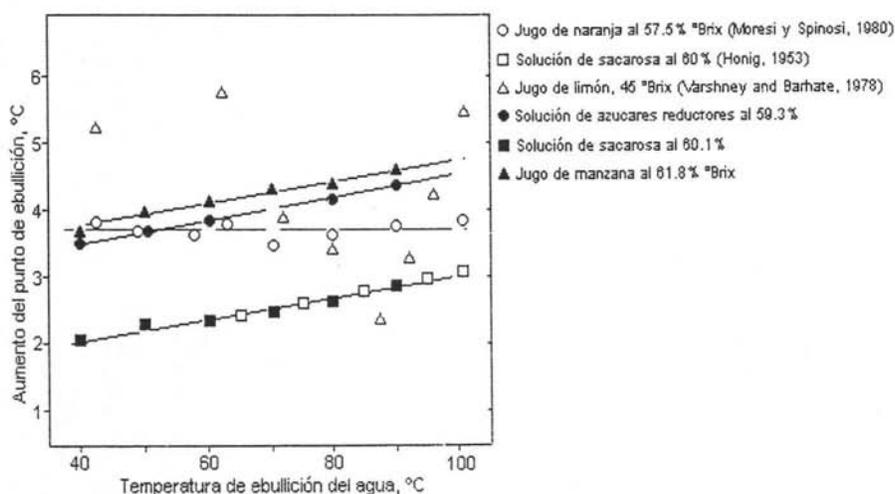


Figura 23. Efecto de la presión en el aumento del punto de ebullición.

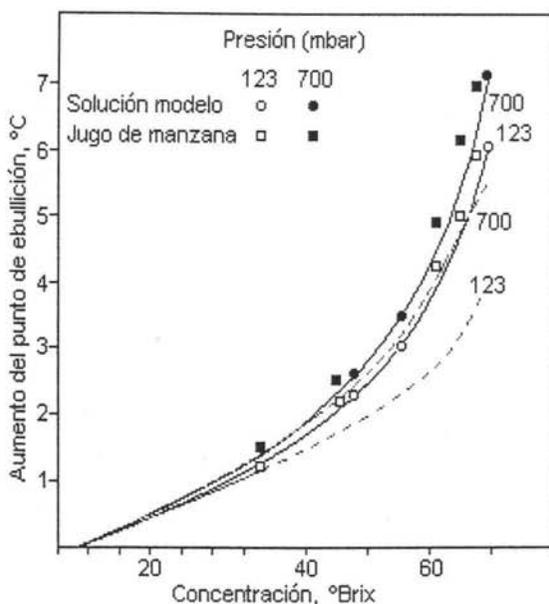


Figura 24. Efecto de la concentración en el aumento del punto de ebullición del jugo de manzana y la solución modelo (azúcares reductores/sacarosa = 5.66) a 123 y 700 mbar.

Los datos experimentales fueron tomados para proponer una ecuación empírica dada por la ecuación III.4.3, usando una técnica de regresión lineal múltiple (Daniel y Wood, 1980). Los resultados y parámetros resultantes se muestran en la tabla 4. Existe concordancia entre las curvas elaboradas con la ec. III.4.3 y los datos experimentales mostrados en las figuras 20, 21 y 22. La ecuación propuesta nos provee un medio simple para representar ΔT_b en soluciones de azúcares y jugos de fruta como una función de la concentración y la presión.

Tabla 4. Valores de los parámetros para la evaluación del aumento del punto de ebullición del jugo de manzana soluciones azucaradas relacionadas con la correlación propuesta *.

	$\alpha \times 10^2$	β	$\gamma \times 10^2$	δ	r^2 **	σ ***
Sacarosa	3.0612	0.09417	5.329	0.1356	0.999	0.083
Azúcares reducidos	2.2271	0.5878	3.593	0.1186	0.997	0.078
Jugo de manzana	1.3602	0.7489	3.390	0.1054	0.998	0.062

* $\Delta T_b = \alpha W^{\beta} \exp(\gamma W) P^{\delta}$

** r^2 = coeficiente de correlación múltiple.

*** σ = error estándar.

Teóricamente ΔT_b para las soluciones ideales es predecida a través de las ecuaciones III.4.6 y III.4.7 las cuales son comparadas con los datos experimentales de las soluciones de los

azúcares en las figuras 20 y 21. A concentraciones relativamente bajas ambas ecuaciones dan prácticamente los mismos resultados. Como se esperaba, a altas concentraciones ΔT_b se representa mejor por medio de la ecuación III.4.6. Como quiera que sea, se debe esperar un error en las estimaciones de soluciones concentradas si se considera comportamiento ideal. A partir de este trabajo podemos inferir que las soluciones de azúcares simples se comportan idealmente hasta una concentración aproximada de 35 %.

Partiendo de que los azúcares son los componentes más importantes de los jugos de fruta, el aumento del punto de ebullición debe ser determinado por el tipo y concentración de los azúcares presentes, lo cual es sugerido por los resultados presentados en la figura 22. Más adelante, se realizó un estudio para evaluar el efecto de la composición del jugo de manzana en la elevación del punto de ebullición. Este consistió en la determinación de un sistema modelo hecho con agua, sacarosa y azúcares reducidos en las mismas proporciones presentes en el jugo de manzana: relación azúcares reducidos/sacarosa (R:S) igual a 5.66. Los resultados (fig. 24) indican que R:S debe ser utilizada para estimar ΔT_b del jugo de manzana clarificado por medio de una expresión válida para un sistema multicomponentes como lo es la propuesta en la ec. III.4.9. El modelo simplificado presentado en la ec. IV.4.10 nos da prácticamente las mismas predicciones que la ecuación III.4.9. El valor de ΔT_b predicho mediante la ec. 24 también es mostrado en la figura 24. El procedimiento teórico desarrollado en este trabajo, predice cerradamente la variación de ΔT_b con la concentración para el sistema modelo, donde se pueden observar algunas discrepancias cuando se comparan con los valores experimentales del jugo de manzana. El comportamiento diferente del jugo y las soluciones azucaradas se pueden atribuir a la influencia de los componentes menores tales como los ácidos orgánicos, polifenoles y componentes de alto peso molecular resultado de reacciones no enzimáticas (Hodge, 1953). Los polímeros derivados de la alanina y ácidos aspárticos se ha encontrado que disminuyen varios cientos de veces el punto de congelamiento del agua que otros compuestos comparables en tamaño macromolecular (Yeh y Feeney, 1977). Los componentes menores pueden hacer la diferencia en las lecturas de la cantidad de azúcares totales y sólidos solubles totales por refractometría, cuando se comparan el jugo de manzana y la solución modelo de iguales concentraciones en °Brix.

Conclusiones

Las condiciones durante las determinaciones de ΔT_b fueron cuidadosamente controladas para evitar la inversión de la sacarosa. El jugo de manzana clarificado y las soluciones de azúcares se mostraron ideales hasta aproximadamente una concentración de 35 °Brix. Una ecuación empírica se sugirió para representar los datos experimentales de ΔT_b para soluciones de azúcares y jugos de fruta. Sumado a esto, una expresión teórica se desarrolló para predecir ΔT_b en sistemas multicomponentes. Para la mayoría de las aplicaciones en ingeniería de alimentos, el cálculo de ΔT_b puede ser usado utilizando esta expresión, basándose sólo en los azúcares que mayormente componen al sistema. Finalmente, los resultados del presente estudio indican que la diferencia entre los valores del aumento del punto de ebullición del jugo de manzana, y los sistemas modelo, confirman el hecho de que las mezclas complejas de muchos componentes orgánicos son factibles de modificar el valor del ΔT_b , como es el caso de los biopolímeros en solución.

III.5 Osmosis inversa

La presión osmótica, así como los temas relacionados a ella, en épocas recientes han tenido un gran auge en la industria. Específicamente nos podemos referenciar mejor a esta propiedad si nos dedicamos al estudio de la ósmosis inversa. Se reitera que en el capítulo II.4 se explica el vínculo entre tales conceptos.

La comprensión del fenómeno de la ósmosis y de la presión osmótica es de suma importancia en los fenómenos biológicos, en especial en la industria farmacéutica, debido a que la transferencia a través de membranas celulares es esencial para la absorción, distribución, biotransformación y excreción de los fármacos o sustancias aplicadas a los organismos.

Como fenómeno fisicoquímico, la presión osmótica es conocida por los trabajos del Abate Nollet (1748) y en particular a los de Dutrochet quien denomina al fenómeno (por la palabra del griego *osmosis*: *impulso*). Pero son hasta los estudios de De Vries y Pfeffer, hacia fines del siglo pasado, que se encontraron evidencias de su importancia en el ámbito biológico. Estos estudios consistieron en colocar células vegetales en soluciones de concentración variable, observando que se hincharan o se contraían según la concentración. Pfeffer reconoció al fenómeno como osmótico y con él dio prueba consistente de la existencia de la membrana celular. Usando el criterio de forma y volumen de las células y su modificación frente a soluciones de diversas concentraciones, este investigador mostró que la actividad osmótica de la sacarosa 0.3 M equivalía a la de la solución 0.15 M de NaCl y a una de 0.1 M de CaCl₂. Cualquiera de las tres, puestas frente a células vegetales, no modificaba ni su forma, ni su tamaño, por lo tanto se determinó que eran osmóticamente equivalentes. Estos hallazgos biológicos contribuyeron a la formulación de una importante teoría química, la teoría de Arrhenius de la disociación electrolítica. De esto se deriva el denominar a las soluciones como:

Isotónicas: soluciones que contiene la misma concentración de electrolitos que la sangre.

Hipertónicas: soluciones con una mayor presión osmótica que la del plasma sanguíneo.

Hipotónicas: aquellas soluciones electrolíticas débiles (puede ser el agua).

La presencia de este último tipo de soluciones en la sangre produce un fenómeno llamado hemólisis, el cual se caracteriza por el hinchamiento de las células hasta su explosión y la posterior liberación de hemoglobina.⁵²

Por otro lado, el fenómeno de la ósmosis inversa tiene aplicaciones en otras ramas de la industria. En tiempos recientes, se ha mostrado como una gran alternativa de la purificación y concentración de alimentos líquidos a bajas temperaturas, además, que el retirar o eliminar agua no requiere un cambio de fase, lo cual desemboca en un bajo consumo energético.

La mayor aplicación de la ósmosis inversa es la desalinización de agua, a pesar de esto, no deja de tener aplicaciones igualmente interesantes como la reducción de la cantidad de alcohol en las cervezas.

⁵² JIMENEZ, J. *Fisicoquímica Fisiológica*, McGraw-Hill Interamericana, 6ª edición, España, 1984

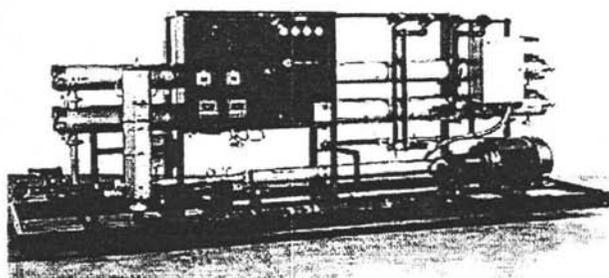


Figura 25. Equipo para proceso de ósmosis inversa.⁵³

El uso de esta técnica así como de otras relacionadas con membranas en la industria alimenticia, se muestra en la tabla 5 ⁵⁴:

Jugos de frutas y vegetales	Gelatina
Miel de maple	Preparación de enzimas
Vinagre	Plasma de sangre
Café	Carbohidratos
Cerveza	Queso
Vino	Suero
Gomas	Proteínas de cereales y semillas
Huevo	Leche
Pectinas	Leche fermentada
Colorantes naturales	Leche deshidratada

Tabla 5. Algunos productos involucrados con los procesos con membranas.

“Los jugos de fruta son bebidas nutritivas con altos niveles de minerales y vitaminas, en las que destacan A, B y C. Usualmente durante los procesos de fabricación existen pérdidas de aroma y sabor que caracterizan a los vegetales y frutas que les dieron origen. Esta pérdida se ocasiona debido a las altas temperaturas necesarias para la evaporación y esterilización, también causantes de fenómenos como la coagulación y precipitación de ciertos componentes. Por tanto, la ósmosis inversa provee una alternativa para prescindir lo más posible de las altas temperaturas, con el consecuente ahorro de energía.

El consumo de energía ocupa el segundo lugar en costos de los procesos, solo por debajo del costo de la materia prima. En una comparación publicada en 1982, se compara el consumo energético de dos sistemas, uno consistente en un evaporador triple efecto de superficie ranurada y otro formado por recompresores mecánicos de vapor, ósmosis inversa y centrifugas. Este último sistema demostró tener un menor costo que el primero. Existen diversos estudios de aplicación de técnicas filtrantes (incluida la ósmosis inversa), usadas en procesos como la clarificación y

⁵³ <http://osmonics.com>

⁵⁴ McGREGOR, W. Courney, Membrane Separations in Biotechnology, Bioprocess Technology, vol. 1 MARCEL-DEKKER, Inc, E.U.A., 1986. p.p.212.

concentración; en uno de ellos se muestra que al concentrar un jugo por ósmosis inversa se aplican de 20 a 30 BTU por libra de agua extraída. Por otro lado, usando evaporadores de triple efecto se consumen de 200 a 300 BTU por libra de agua extraída o retirada según datos comerciales.

Otra ventaja importante, útil en el área de las bebidas alcohólicas, es la de procesar concentrados a bajas temperaturas (por debajo de 0°C).

Las desventajas que presenta esta técnica, pueden ser el manejar flujos relativamente reducidos, debido principalmente a compactación o rotura de la membrana, así como la polarización de la concentración. Sin embargo, tales problemas se pueden minimizar con un correcto tratamiento de las corrientes de alimentación, procedimientos de selección y limpieza de membranas adecuados, y una buena selección de la configuración del sistema en general.

Otras aplicaciones de la ósmosis inversa probadas en la industria, es la concentración de azúcares en vinos. De acuerdo con la ec. de Gay Lussac, teóricamente el 51% de los azúcares presentes en una fermentación anaerobia se transforman en alcohol etílico y el resto en dióxido de carbono y calorías. En la práctica, este porcentaje es menor, de cualquier forma, para incrementar la concentración se pueden adicionar azúcares o implementar técnicas como la ósmosis inversa. Una de las características más importantes es que nos permite trabajar a temperaturas muy bajas (0-7 °C).

En algunas regiones E. U. donde las creencias religiosas censuran el consumo de bebidas alcohólicas, la producción de bebidas como la cerveza, con una concentración alcohólica menor al 0.1%, son posibles gracias a procesos como la ósmosis inversa. Para la fabricación de este tipo de bebida así como la de los jugos de fruta se utilizan principalmente las membranas de acetato de celulosa.

En la fabricación de jugos de remolacha se utilizan sistemas con membrana de polisulfonato.

La elaboración café instantáneo también se ve influida por uso de sistemas de concentración usando membranas de acetato de celulosa. Un extracto de café conteniendo 13% de sólidos en concentrado por ósmosis inversa a 70 °C hasta una concentración de 36% de sólidos. Seguidamente, el concentrado es evaporado por vacío hasta 48% de sólidos, posteriormente es secado y empaclado.

En el caso de los productos lácteos, es común el uso de tan mencionado proceso en la elaboración de leche en polvo (similar al café instantáneo), el queso y el yoghurt, para este último existe un estudio comparativo entre la técnica de evaporación al vacío y ósmosis inversa, sin que existan grandes diferencias en las eficiencias mostradas.⁵⁵

Lo anterior es una semblanza de lo amplio que es el uso de técnicas relacionadas al uso de sistemas de filtración, y por supuesto la ósmosis inversa.

La cantidad de trabajos generados para la investigación de estos sistemas es muy grande, ya que los beneficios de esta técnica, más que el ahorro de energía que puede traer consigo, básicamente es el que se manejan temperaturas bajas, en las que no debemos preocuparnos por la descomposición de la materia orgánica, tanto como en otros procesos.

La ultrafiltración y la ósmosis inversa son procesos coordinados en el procesamiento de alimentos líquidos. La naturaleza selectiva de la ultrafiltración nos ayuda a remover componentes

⁵⁵ KÖSEGLU, S. S., LAWHON, J.T. LUSAS, E. W., Vegetable Juices Produced with Membrane Technology, Food Technology, enero de 199, p.p. 125-127.

específicos para una recuperación final y posteriormente una purificación de un concentrado. La ósmosis inversa generalmente se acopla a evaporación por vacío para la concentración de permeados. Esta depende del nivel de sólidos disueltos iniciales, la concentración deseada y los aspectos económicos.

Para establecer la importancia de la utilización de la ósmosis inversa en la industria, y de los procesos con membrana, se comentaran diversas aplicaciones e investigaciones comenzando por la ultrafiltración.

La ultrafiltración, como se menciona en el capítulo es una técnica de filtrado fina, especialmente útil en la clarificación de jugos de fruta.

El proceso de ultrafiltración no requiere de altas temperaturas (se manejan temperaturas en el rango de 10-55 °C), ya que no existen cambios de fase, lo cual nos ayuda en el tratamiento con proteínas, además de la consiguiente reducción de consumos de energía y costos. Para el uso de esta técnica es necesario contemplar parámetros como las presiones, tiempos, temperaturas, configuraciones de equipo.

En la industria de productos derivados de la leche, la ultrafiltración juega un papel importante. De entrada podemos mencionar que este alimento contiene grandes cantidades de proteínas y lactosa, y a diferencia de la industria de los jugos de fruta, la aplicación de la ultrafiltración no se enfoca principalmente a la clarificación, pero sí a la concentración selectiva de algunos productos.

Un caso simple es el de la utilización de suero producido en las queserías. Este residuo de la fabricación de quesos se desecha comúnmente, sin embargo, produce efectos contaminantes en el agua, como es el aumento de la D.B.O. (demanda bioquímica de oxígeno). Debido a esto, se ha buscado una técnica de recuperación, que sea rentable, ya que en establecimientos pequeños el volumen de suero generado puede ser pequeño. Lo que se puede recuperar del suero no es poco; diversas cantidades de sustancias disueltas y emulsionadas como lo son: la grasa (0.1-0.3 %), lactosa (4-4.5 %), materia proteica (0.9-1.3 %) y sales minerales (0.5-0.6 %). Uno de los primeros intentos de aprovechar el suero fue el de convertirlo en polvo, sin embargo, debido a los problemas de la conservación del suero líquido, durante su traslado a los centros de transformación, su práctica no fue del todo venturosa. La incorporación de técnicas filtrantes (osmosis inversa, electrodiálisis, permeación en capa gel y la ultrafiltración) nos da un mayor número de alternativas para este proceso. A partir de la ultrafiltración, se pueden obtener la fracción proteica y otra no-proteica con alto contenido en lactosa y sales minerales. Estos sueros desproteinizados se destinan a la obtención de la mencionada lactosa, el cual es un disacárido de bajo poder edulcorante cuya mayor utilización se da en la industria farmacéutica y en la fabricación de ácido láctico. La fracción proteica tiene cabida en la industria alimenticia. Un estudio sobre esta aplicación es el trabajo presentado por Alvarez Ballesteros en la revista Alimentaria.⁵⁶

Enfocado al tratamiento, recuperación y utilización del suero proveniente de las queserías, se propone el diseñar un proceso moderno de obtención de concentrados proteicos.

Inicialmente, el suero es pretratado, separando los sólidos finos y las grasas para posteriormente someterse a pasteurización y después su refrigeración. La pasteurización se da en condiciones de 72 °C durante 15 segundos y después enfriarlo a 10 °C o menos. El pasteurizador

⁵⁶ ALVAREZ Ballesteros J. A. y QUINTANA Samperio, M. A., Ultrafiltración de suero: Variables físicas del proceso, Alimentaria, enero-febrero 1989, p.p. 19

empleado en la experimentación consta de un tanque de alimentación de acero inoxidable, con capacidad de 60 litros con una chaqueta de agua para el control de temperatura, así como de un intercambiador de calor. Este pretratamiento tiene como objetivo el de estabilizar el suero, así como el de controlarlo microbiológicamente, además de prevenir los problemas de ensuciamiento de las membranas. Terminado este pretratamiento, el suero se somete a la ultrafiltración. Esta se realiza en un sistema por recirculación, con un prefiltro $100\ \mu$ de tamaño de poro y cartuchos ultrafiltrantes con una capacidad de retención de partículas de peso molecular de 10000 o mayor. La ultrafiltración se efectuó por lotes de 60-70 litros, finalizando hasta establecer que los rendimientos de la membrana decrecían. Las temperaturas manejadas en la experimentación fueron de 20, 35 y 50 °C con el objeto de tener datos comparativos y por razones técnicas. Posterior a la ultrafiltración, se estableció que se aplicara una diafiltración sobre los concentrados, con el objeto de reducir aún más el contenido de sales minerales y lactosa. Para tal tarea, se utilizó el mismo equipo destinado a la ultrafiltración, agregando un volumen igual de agua destilada, someterlo al proceso de ultrafiltración, hasta eliminar permeado en la misma proporción del agua adicionada.

En lo que a la temperatura se refiere, los resultados con agua nos arrojan que existe un aumento en la velocidad de permeación con el aumento de la temperatura. Se observó que se presenta un comportamiento lineal en las temperaturas de 10 y 30 °C y en el rango de 30 a 50 °C fue de tipo exponencial. Para el caso de la presión, también se presenta una relación proporcional entre los aumentos de esta y la velocidad de permeado.

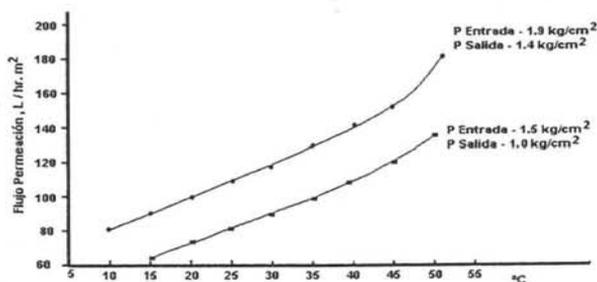


Figura 26. Flujo de permeación en función de la temperatura. Sustrato: agua destilada.⁵⁷

Al trabajar con el suero, el rendimiento que presenta la membrana ultrafiltrante aumenta con la temperatura y la presión, tal como se dio con el agua, además, que tal rendimiento varía notablemente con la concentración del suero. También se deduce que, a igual factor de concentración, corresponde mayor flujo de permeado, cuando más alta es la temperatura. De forma análoga, a concentraciones elevadas la velocidad de permeación varía muy poco con la temperatura.

En general se concluye que tanto la presión como la temperatura hacen crecer la velocidad de permeación, y que la acción combinada de ambas es más ventajosa, por lo cual, si nos interesa

⁵⁷ Ibidem pág. 22

el rendimiento se debe trabajar a temperaturas y presiones altas del producto. El rendimiento del filtro es mayor cuanto más alta es la temperatura.

Esta aplicación se da también de manera similar en la fabricación de yoghurt. Esta bebida es de gran consumo, por lo que la importancia de implementar técnicas que mejoren su calidad es de gran interés económico. La aplicación del proceso de la ultrafiltración a la producción de yoghurt principalmente se da en la preconcentración de la leche, antes se procesarse y obtener el producto. Tal proceso de concentración rivaliza con otros, como lo son la adición de leche en polvo y la evaporación. Como se menciona en el trabajo anterior, la ultrafiltración trabaja eliminando un suero, compuesto por agua, lactosa, sales minerales y pequeñas cantidades de compuestos hidrogenados (aminoácidos, urea, etc.).

Desde el punto de vista microbiológico, la ultrafiltración presenta ventajas importantes, ya que los microorganismos, debido a su tamaño, no son capaces de atravesar las membranas y son retenidos en su totalidad en el concentrado de la leche. Esto es utilizado para esterilizar algunas soluciones. Es recomendable acoplar sistemas que utilicen la ultrafiltración y tratamientos térmicos para controlar de manera adecuada el crecimiento bacteriológico.⁵⁸

Complementando, la ultrafiltración se manifiesta en la fabricación de jugos de fruta, ya que los pretratamientos para extraer o reducir el contenido de pectina en los jugos, así como la clarificación de los mismos.

En la industria vitivinícola, uno de los problemas es el de la precipitación del tartrato de potasio en vinos blancos y rojos. Tradicionalmente, el control de este problema se realizaba mediante la adición de 100 ppm de SO_4 al jugo de uva y al vino joven. Posteriormente, mediante la ultrafiltración, se podía realizar la remoción de compuestos polifenólicos y nitrogenados, reduciendo el pardeamiento del producto. De forma alternativa, a los vinos jóvenes se les somete a un proceso con ultrafiltros, obteniendo un permeado de agua, alcohol y sales solubles, dejando el retenido con los compuestos aromáticos. El permeado es posteriormente expuesto a temperaturas de enfriamiento, provocando la cristalización del tartrato de potasio y posteriormente se recombina con la solución retenida. Por último, es embotellado.

Como se puede notar, la ultrafiltración tiene sus aplicaciones, sin embargo, presenta la limitación en cuanto a su selectividad. Se ha revisado anteriormente los tamaños de poro de las membranas, siendo las más selectivas, en cuanto a tamaños, las utilizadas en la osmosis inversa.

Principalmente, la osmosis inversa remueve agua de las soluciones. Esta selectividad, la cual es muy grande, puede ser de gran utilidad en la fabricación de productos alimenticios.

Dentro de las formas de aprovechar las ventajas de los procesos filtrantes, existe una forma muy peculiar de ejercer este fenómeno sin recurrir al uso de las membranas, tal es el caso del uso de soluciones o sueros osmóticos.

Se ha mencionado que la remoción de agua de los alimentos se realiza principalmente para disminuir la actividad del agua, lo cual inhibe el crecimiento microbiano. Una de las mayores opciones para remover humedad de los alimentos es la ósmosis, ya que esta no requiere de cambiar de fase. La técnica del uso de la diferencia en el potencial osmótico entre un producto y el medio que lo rodea ha sido usada y probada experimentalmente.

La deshidratación osmótica es un proceso que se basa en colocar piezas de frutas o vegetales en una solución hipertónica. Los productos con una humedad promedio han sido

⁵⁸ ROMERO Estevez, Maria del Carmen, Aplicación del proceso de ultrafiltración a la fabricación de yogur, Alimentaria, abril de 1988, p.p. 33-45

sumergidos en soluciones de sacarosa de 70 ° Brix hasta reducir su peso en un 50 %. Tales productos posteriormente fueron secados, usando vacío y corrientes de aire caliente hasta reducir la humedad hasta un 2 %. Otros han usado sueros de sólidos de trigo. Uno de los problemas de esta técnica es que la cantidad de suero diluido que queda al final del proceso, debido a esto se genero un trabajo experimental tomando en cuenta este último factor, considerando un tratamiento del suero y posteriormente reutilizarlo. Estos procesos nos pueden generar un ahorro energético del 25 %, comparado con los procesos donde se ocupa el secado por corrientes de aire caliente. Además, también se analizan las características del suero utilizado y del producto tratado para conocer la influencia de esta técnica.

La fruta confitada es un producto en el cual el agua celular es sustituida por azúcares. La concentración de estos en la fruta debe ser entre el 70 y 75 %. Debido al elevado contenido de azúcares, este producto se conserva por largos periodos sin cuidados especiales. El confitado consiste en sumergir la piezas de fruta en jarabes cada vez más concentrados, de manera que, como ya se ha mencionado, el líquido celular es reemplazado por el jarabe. El proceso de confitado debe ser gradual, ya que si la fruta se coloca directamente en un jarabe muy concentrado, se encoge y los azúcares no penetran al interior, sino se concentran en el exterior. Posterior al tratamiento con los jarabes, la fruta se somete a un proceso de secado.

En el trabajo generado por BOLIN⁵⁹ y sus colaboradores se utilizaron piezas de manzanas, duraznos y chabacanos. Los sueros osmóticos fueron de sacarosa y suero de trigo de alta fructosa (STAF), y para la evaluación del sabor se uso suero de sorbitol. La acidificación de los sueros se realizo con ácido málico. El procedimiento consistía en seleccionar la fruta, pelarla, retirar las semillas y rebanar, posteriormente se colocaban 600 grs. de fruta en un contenedor con 2400 grs. de suero. El suero fue puesto en un baño con agua a 70 °C con agitaciones a intervalos regulares. Después de 6 horas, el suero fue drenado y reconcentrado, usando un concentrador de laboratorio operado a 60 °C.

El suero reconcentrado a 70 °C fue usado para desecar un lote de fruta fresca. La relación suero fruta de 4:1 fue mantenida, por medio del ajuste de la cantidad de fruta con la de suero reconcentrado disponible. Para la evaluación de las características físicas de la fruta y del suero se realizaron pruebas de laboratorio de la AOAC, así como el uso de refractómetros y espectrofotómetros. La evaluación sensorial fue efectuada por un jurado de veinte miembros consumidores, los cuales evaluaron la fruta en dos diferentes ocasiones, con un espaciamento de al menos cuatro horas. Los evaluadores fueron adiestrados para manejar dos sistemas de calificación: hedónicamente (calificación basándose en el gusto⁶⁰, que va de 1 a 9) y por rango siendo el uno la muestra más preferida hasta el cuatro que representa al menos una preferencia. Los resultados fueron analizados estadísticamente usando las tablas de Kahan. Los sueros analizados fueron los de sacarosa, STAF y el de sorbitol.

Los sueros se reconcentraron a través de cinco ciclos completos bajo cambios fisicoquímicos definidos. Uno de esos cambios fue el del oscurecimiento de los sueros durante el reciclaje, lo que nos mostró que todos los sueros se oscurecen con respecto a las etapas de concentración. En el caso de la combinación STAF con chabacano, la relación es prácticamente

⁵⁹ BOLIN, H. R., HUXSOLL, C. C., JACKSON, R. y NG K. C., Effect of Osmotic Agents and Concentration on Fruit Quality, Journal of Food Science, vol. 48(1983), p.p. 202-205

⁶⁰ SELECCIONES DEL READER'S DIGEST, op.cit., tomo 6, pág. 1792.

lineal, aumentando considerablemente el oscurecimiento del suero. Se noto que tal relación se encontraba relacionada con el pH. La acidificación incrementa la pendiente de la curva de oscurecimiento de 3 a 6.5, esto se relaciona con la fruta utilizada, ya que el chabacano es más ácido que las manzanas. Esto también se relaciona con la hidrólisis de la sacarosa, la cual ocurre en todos los casos experimentados, pero más rápidamente en el suero con chabacanos debido a la mencionada acidez. Sin embargo, en la evaluación final de los sueros, tal influencia no va más allá del 2 o 3 % de sólidos, que se manifestaron en una migración hacia la fruta.

Durante el reciclado de los sueros existe cierta pérdida de los mismos, por arrastre de la fruta podemos mencionar 9-14 % y otro 10-15 % por el baño en los recipientes. Esto último debe ser menor para una operación a gran escala.

Aunque las propiedades fisicoquímicas del suero cambian durante las reconcentraciones repetidas, la fruta no fue afectada visualmente ni en cuanto a sabor se refiere, según las evaluaciones realizadas a través de las cinco etapas de reciclado. Sin embargo, si se continuara con los reciclamientos, el suero se oscurecería y eventualmente los constituyentes del suero se absorberían en la fruta y el producto sería de menor calidad.

El efecto de los medios osmóticos ocupados, comparado con fruta sin tratamiento, en el sabor de la fruta fue evaluado, obteniéndose para las manzanas y los duraznos los más altos índices de aceptación. Los chabacanos no obtuvieron tal calificación, probablemente debido al alto contenido ácido de la fruta.

Suponiendo un caso osmótico ideal, existe una membrana semipermeable donde las moléculas del solvente permean a través de la membrana, pero no las del soluto. En las frutas, las membranas de pared celular son unidades biológicas vivas las cuales pueden estrecharse o expandirse bajo la influencia del crecimiento y de la presión generada dentro de las células. Esas membranas celulares permiten el libre paso de las moléculas del solvente y en mucho menor grado el paso de las moléculas de soluto. Este tipo de membranas se clasifican como membranas diferenciales, en vez de una semipermeable. Cierta cantidad del suero osmótico no tiene una migración dentro de las células, pero puede penetrar en los espacios intercelulares.

Las conclusiones generadas por este estudio son importantes. Se realizó una comparación entre los tres sueros osmóticos utilizados, lo cual nos indico que el suero que provoca la mayor penetración es el STAF, aún más que el de sacarosa. Esto se puede explicar inicialmente por las características de las moléculas que conforman cada suero. La sacarosa es un disacárido, por lo que se espera que tenga una penetración menor debido al tamaño, y en contraparte, la fructosa es un monosacárido. El mecanismo de migración se puede justificar mediante un procedimiento de difusión o la teoría de flujo volumétrico de Ray (1960). En otro estudio, se cuantificó que la fructosa tiene un coeficiente de difusión 32 % más alto que el de la sacarosa. La disminución de peso es similar en ambos sueros, sin embargo, la pérdida de humedad es ligeramente más rápida en el caso del STAF. La reconcentración no tuvo ningún efecto en la actividad en los sueros. Como sea, a 70 °C, la actividad del STAF fue diferente que la del suero de sacarosa a la misma temperatura, siendo 0.734 y .832 respectivamente. Con un suero STAF más concentrado a 80 °C, la actividad fue de 0.534 lo que nos asegura el combate contra los microorganismos. En la evaluación del sabor y consistencia de la fruta después del tratamiento, se llegó a la conclusión de que el mejor suero es el de sacarosa. El suero de sorbitol también puede ser considerado como una alternativa viable en la ósmosis.

Como se mencionó al inicio, la deshidratación osmótica también es una alternativa válida en el tratamiento de vegetales. Adicionalmente, el uso de cloruro de sodio (NaCl), como agente

osmótico es excelente, sin embargo, esta limitado debido al sabor que imparte al vegetal. La influencia de esta sustancia, es estudiada por LERICI⁶¹ y sus colaboradores. Este trabajo toma como base algunos aspectos del comentado anteriormente. La finalidad de este último es la de estudiar soluciones osmóticas diferentes, con o sin bajas cantidades de NaCl adicionadas, y su influencia sobre los productos tratados. De forma similar a lo visto, se escogió la manzana como modelo de fruta a tratar. La preparación, el manejo y el procesamiento de la fruta también son muy similares a lo expuesto en el trabajo anterior. Las soluciones osmóticas utilizadas fueron: solución de sacarosa (59° Brix), solución de fructosa (60° Brix), sueros comerciales hidrolizados y almidonados de trigo, solución 1:0.8 glucosa/fructosa (66° Brix) y solución de glucosa (51° Brix). Los sueros comerciales tuvieron la siguiente composición:

Propiedades	Sueros comerciales	
	Suero 1	Suero 2
Materia seca %	70	80 ± 0.5
Dextrosa equivalente	94 ± 2	62 ± 2
pH	4.5 ± 0.5	4.7 ± 0.5
Densidad	1.34	1.422
Viscosidad (cP) @ 20 °C	440	26000
Carbohidratos %:		
Dextrosa	52	35
Fructosa	42	--
Maltosa	3	45
Polisacáridos	3	20

Tabla 6. Características de los sueros comerciales utilizados.

La adición del NaCl se realizó aumentando el porcentaje de este en la solución a utilizar (0, 0.5, 1.0, y 2.0 %). Análogamente a lo ya descrito, las piezas de fruta fueron colocadas en una canastilla y posteriormente sumergidas a la solución osmótica. Las muestras fueron analizadas antes, durante y después del proceso. Se determinaron las siguientes variables para cada muestra: % contenido de agua, pérdida de agua (g/100 g de producto fresco), ganancia de sólidos, (g/100 g de producto fresco), % reducción de peso y % sólidos totales. También fueron cuantificadas la actividad y la viscosidad.

El incremento de la concentración de NaCl produce un decremento del % cantidad de agua; para los parámetros de pérdida de agua y ganancia de sólidos no se mostraron cambios sustanciales. Como sea, el 1% de NaCl puede ayudar a atenuar lo dulce de la manzana, causado por el aumento de la cantidad de azúcar. Es interesante observar que, a las mismas condiciones de tratamiento osmótico, si la muestra tiene diferente tamaño nos puede dar un producto con características muy distintas.

Las conclusiones a las que se llegó en el mencionado texto fueron:

⁶¹ LERICI, C. R.; PINNAVAIA, G.; DALLA ROSA, M. y BARTOLUCCI, L., *Osmotic Deydration of Fruit: Influence of Osmotic agents on Drying Behavior and Product Quality*, Journal of Food Science, Volumen 50, E.U.A. 1985

1) La actividad final del producto a_w depende no solamente de la a_w de la solución osmótica, sino también de la ganancia de sólidos lo cual se manifiesta en otros factores (composición química del suero, naturaleza de la muestra, forma de la muestra, etc.).

2) Usando diferentes soluciones osmóticas, la fruta tratada muestra diferentes relaciones, para el mismo tiempo de proceso entre los parámetros que se consideraron [perdida de agua (g/100 g de producto fresco), ganancia de sólidos, (g/100 g de producto fresco), % reducción de peso]. Por lo tanto, para caracterizar un tratamiento osmótico es importante tomar en cuenta no sólo la reducción de peso (como en un proceso convencional de secado), sino también la ganancia de sólidos.

3) La adición de NaCl a la solución osmótica incrementa la fuerza motriz del proceso de secado debido a la gran capacidad, bien conocida de disminuir la a_w .

Este método de secado o deshidratación osmótica es un proceso adecuado para identificar y cuantificar los componentes volátiles de las frutas. Tal es el caso del trabajo de PINO⁶² y sus colaboradores. En este artículo, los componentes volátiles de la piña fueron aislados por métodos de destilación y extracción y posteriormente se analizaron por medio de cromatografía de gases y espectrometría de masas. Se realizó una comparación de 19 componentes y sus cantidades presentes tanto en la fruta fresca como en la deshidratada, esta por medio de un secado con soluciones osmóticas.

La técnica de preparación de las muestras y el proceso de secado difieren muy poco de lo ya comentado. La solución osmótica fue preparada con sacarosa y agua destilada a una concentración de 65 °Brix y se utilizó una relación %:1 de suero-fruta. El proceso de secado se llevó a cabo en un rotavapor, el cual facilita el control de la temperatura, la presión y la agitación constante y homogénea del sistema. Los resultados de la experimentación se muestran en el siguiente cuadro:

Componente	Fruta fresca, (mg/Kg)	Fruta deshidratada, (mg/Kg)	Pérdida de volátiles, (g/Kg de fruta fresca).
Butanoato de metilo	0.65	0.06	0.61
Butanoato de etilo	1.66	0.24	1.51
1-metoxi-1-etoxietano	1.33	0.35	1.12
Isopentanoato de etilo	0.05	0.01	0.04
Hexanoato de etilo	0.49	0.05	0.46
Pentanoato de etilo	0.13	0.04	0.1
Hexanoato de metilo	0.18	0.01	0.17
3-metilpropanoato de metilo	1.69	0.16	1.59
2,5-dimetil-4metoxi-3(2H)-furanona	0.24	0.01	0.23
Oleato de metilo	0.29	0.24	0.14

Tabla 7. Concentración de los componentes volátiles de la piña fresca y deshidratada y pérdidas por la deshidratación⁶³

⁶² PINO, J., CASTRO, D., RONCAL, E., ROSADO, A. Componentes Volátiles de la Piña: Metodo para su analisis en relación con cambios debidos a la deshidratación osmótica, Alimentaria, diciembre de 1995, p.p. 61-63

⁶³ Ibidem. Fragmento. La tabla original contiene los datos de 19 componentes volátiles.

Como se puede apreciar, la deshidratación parcial de la fruta en las condiciones evaluadas causa cambios apreciables en los componentes volátiles. Como conclusión se menciona que la técnica de destilación-extracción es una técnica adecuada para evaluar las distintas condiciones de la operación de la deshidratación osmótica de la piña.

La determinación de la actividad se ha mencionado como un aspecto importante en el control y preservación de los alimentos líquidos. La deshidratación osmótica nos puede servir como un tratamiento por medio del cual podemos cuantificar el parámetro mencionado. En el trabajo presentado por MERCADO⁶⁴ se describe la utilización del modelo matemático de GAB durante un proceso de secado osmótico. Inicialmente podemos mencionar el hecho de que existe la necesidad de explicar y simular procesos por medio de modelos matemáticos. Tal es el caso de la determinación de la actividad del agua en diversos materiales, para lo cual se han mostrado varias ecuaciones. Para la determinación de la actividad en función de la composición, o concentración de alguno de los constituyentes de cierto compuesto, se puede ocupar la ecuación de Norris:

$$a_w = x_1 \exp K_2 x_2^2 \dots\dots\dots \text{III.5.1}$$

Donde x_1 y x_2 son las fracciones molares del solvente y el soluto, y K_2 es una constante específica del soluto.

La ecuación de GAB se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{X}{X_m} = \frac{CKa_w}{(Ka_w) + (1 - Ka_w + CKa_w)} \dots\dots\dots \text{III.5.2}$$

Donde X es la humedad en base seca y X_m es el contenido de agua correspondiente a la saturación de todos los sitios de adsorción primaria o valor monocapa y los parámetros C y K son característicos de cada producto y están relacionados con sus propiedades termodinámicas a la temperatura manejada.

Para el mejor manejo estadístico de la ecuación de GAB, se modifica el modelo como sigue:

$$\frac{a_w}{X} = \frac{1}{X_m CK} + \frac{(C-2)K}{X_m CK} (a_w^2) + \frac{(1-C)K^2}{X_m CK} (a_w) \dots\dots\dots \text{III.5.3}$$

Los parámetros C, X_m y K se calculan a partir de la regresión lineal múltiple del tipo:

$$\frac{a_w}{X} = \beta_0 + \beta_1 a_w + \beta_2 a_w^2 \dots\dots\dots \text{III.5.4}$$

⁶⁴ MERCADO Silva, E. y VIDAL Brotons, D., Predicción de la actividad de agua a través de la ecuación de GAB modificada durante el secado osmótico con diferentes soluciones osmóticas, Tecnol. Aliment. México, vol. 28, 1993, p.p. 5-7

En la experimentación se utilizaron anillos de manzana. A tales piezas se les sometió a la deshidratación osmótica con dos tipos de soluciones osmóticas: una de sacarosa de 65 ° Brix; y otra compuesta por dos jarabes de almidón de maíz hidrolizado y agua. Para la primera solución osmótica se sabe que tiene una actividad inicial de 0.85. Las temperaturas manejadas fueron de 40, 50 y 60 °C. La relación utilizada jarabe fruta fue de 20:1 con el fin de evitar que la concentración de jarabe no se modificara sensiblemente. Con los resultados obtenidos, se realizó un análisis estadístico para obtener los valores C , X_m y K como se había mencionado, concluyendo que tal modelo predice de forma confiable los cambios en la actividad de la manzana durante una deshidratación osmótica. Lo anterior se soporta con la gráfica siguiente:

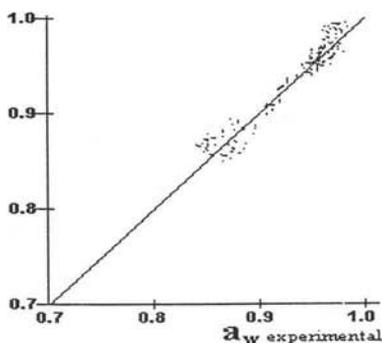


Figura 27.

A pesar de lo antes mencionado, la utilización de sistemas que utilizan membranas y equipo especial es muy común. La concentración de soluciones como los jugos de fruta y bebidas con contenido de alcohol se puede realizar en este tipo de equipos, además de la obtención selectiva de compuestos de interés. Un ejemplo de ello lo muestra el trabajo realizado por FANG CHOU⁶⁵ y su equipo.

El uso de la técnica de ósmosis inversa en la concentración de jugos de fruta depende de la adecuada retención de los componentes que le dan sabor al jugo, los cuales pueden pasar a través de la membrana durante el proceso. Diversas investigaciones han demostrado que existe una relación entre el tipo de membrana utilizada y la retención de los componentes volátiles que dan sabor, así como de las condiciones generales de operación de los equipos. En el caso del tratamiento de las manzanas, se ha encontrado que el uso de membranas de materiales compuestos es más eficiente en la retención que las de acetato de celulosa. Por medio de determinaciones con cromatografía de gases y análisis sensorial, se ha encontrado que los compuestos volátiles que dan sabor y aroma a las manzanas son principalmente el n-hexanal (n-hexanaldehído), trans-2-hexanal y el etil-2-metil butarato. Con el uso de dos configuraciones de equipo (en espiral y placa) se realizó la concentración de jugo de manzana de 10 a 20 °Brix, a diferentes temperaturas y presiones de operación (20, 30 y 40 °C ; 35, 43 y 50 bar), a los cuales se

⁶⁵ FANG CHOU, Reverse Osmosis and Flavor Retention in Apple Juice Concentration, Journal of Food Science, Volumen 56 No. 2, E.U.A. 1991, p.p. 484-487

determinaba el contenido de los principales componentes saborizantes y aromatizantes antes mencionados, así como sensorialmente se evaluó la acidez y lo dulce de los productos obtenidos. Los materiales de las membranas utilizadas fueron de polieter-urea (PEU) y poliamida (PA), disponibles en las configuraciones usadas.

Tanto el n-hexanal como el trans-2-hexenal son aldehídos con pesos moleculares y características de permeación similares. El éster, etil-2-metil butarato fue usado en la comparación de membranas de espiral junto con el n-hexanal. La permeación del n-hexanal fue significativamente mayor en el sistema de placa que en el de espiral (11.5 y 0.5 %, respectivamente), debido quizás a la densidad de empacamiento de la membrana de espiral así como su área superficial (3.90 m² vs 0.36 m² de área de la de placa). Los datos de permeación del n-hexanal y del trans-2-hexenal con los dos tipos de membranas en la configuración de placa indican que existe una mayor permeación a través de las membranas PEU. Coincidiendo con otros estudios, se ha demostrado que el sabor del concentrado de manzana fabricado por medio de membranas de PA es más intenso. Con el aumento de la temperatura del proceso, las pérdidas de n-hexanal son mayores que las de los otros dos compuestos mencionados, particularmente a 40 °C, por lo tanto, un incremento en la temperatura tiende a incrementar la velocidad de permeación de ambos saborizantes.

La evaluación sensorial nos mostró que el sabor y la acidez de los permeados logrados con membranas de PEU son más intensos, (usando la configuración de espiral). Por otro lado, la dulzura fue significativamente más intensa en los permeados fabricados con membranas de PA. La percepción de la intensidad de la acidez fue inversamente proporcional al incremento de la temperatura del proceso. La intensidad del sabor fue mayor en el caso de la temperatura menor (20 °C).

En general, existió una pérdida relativamente pequeña de los componentes n-hexanal y etil-2-metil butarato de la alimentación al permeado durante la concentración usando membrana de PA en la configuración de espiral. Sin embargo, fue bajo el porcentaje de saborizantes en el retenido al final del proceso. Los resultados indican una pérdida sustancial de componentes volátiles (aroma) debido a evaporación, degradación térmica o captura de los mismos en la membrana. En contraste, los componentes no-volátiles (azúcares y ácidos, principalmente) se perdieron por permeación. En el proceso de concentración de jugos clarificados por medio de ósmosis inversa, la disminución de la temperatura del jugo antes de esta a la máxima presión permitida (según la configuración y el tipo de membrana), nos provee de un concentrado relativamente alto en contenido de sabor a flujos aceptables.

III.6 Filtración

Es notorio que una parte fundamental en el fenómeno de la presión osmótica es el proceso de la filtración, y en particular el tipo y características de la membrana, por lo tanto, se definirán algunos conceptos relacionados.

Generalmente la filtración la entendemos como el proceso en que un compuesto pasa a través de un medio con el fin de remover contaminantes presentes en el mismo. Para esto, existen diversos materiales usados como "filtros": papel, polímeros, tela, mallas metálicas, tejidos animales y vegetales, etc.

Las operaciones de separación por medio de membranas son prácticas comunes en la industria actualmente. El uso de este tipo de técnicas se cree que comenzó con las bebidas alcohólicas. Se tiene noticia que en 1748 un monje francés realizaba experimentos con brandy, el cual hacía pasar por una vejiga de origen animal. Desde entonces, la investigación y el desarrollo de productos en el amplio campo de la filtración han aportado grandes beneficios. En la industria, desde 1965 existen plantas que realizan separaciones de azúcares por medio de membranas.

De forma general, una membrana es un filtro donde se presenta una permeación, esta depende del tamaño y la cantidad de poros presentes en la superficie, los cuales podrán prolongarse a través del cuerpo del medio filtrante, lo que favorecerá el paso de ciertos componentes, así como la retención de otros.

Inicialmente, el acetato de celulosa era prácticamente el único material sintético utilizado para fabricar membranas, sin embargo, desde 1975, el desarrollo de otros materiales como los polímeros de compuestos sulfonados han sido cobijados gracias a sus características. Las membranas de acetato de celulosa son sensibles a las altas temperaturas, el pH, el cloro en altas concentraciones, etc. En el caso de las hechas de compuestos polisulfonados, pueden trabajar eficientemente a temperaturas de 80 °C e intervalos de pH de 1.5 a 13, además de trabajar comúnmente con flujos mayores que aquellas.

Además de los materiales poliméricos, existen otras hechas de compuestos metálicos, como el óxido de zirconio, el cual se aplica a procesos de ultrafiltración (véase definición más adelante). Tales son capaces de trabajar a lo largo de la escala de pH así como de trabajar a temperaturas superiores a 400°C y 580 psig. Tales membranas son ocupadas en la industria alimenticia, aprovechando las facilidades que ofrece esta en cuanto a limpieza.⁶⁶

En los procesos de ósmosis inversa (véase definición más adelante), el uso de las membranas de acetato de celulosa son muy común, a pesar de esto, se han desarrollado otros polímeros que han ido sustituyendo a este material.

Existen dos clases de membranas, enfocadas a diversas aplicaciones, las cuales se denominan de pantalla y de profundidad.

Las membranas de pantalla son películas muy delgadas que tienen un tamaño de poro definido, por lo que su capacidad de retención se basa en el tamaño de poro en la superficie. Estas tienen usos principalmente de laboratorio, en áreas de investigación, alimentos, ambiental, farmacéutica, etc. Debido a que son relativamente frágiles, se les considera como consumibles en la mayoría de los casos.

Las membranas de profundidad principalmente difieren de las antes mencionadas en diversos aspectos. Primeramente su capacidad de retención no se basa en el tamaño de poro superficial, ya que este puede ser irregular, sin embargo, en el caso de las partículas pequeñas, la retención se efectúa a lo largo del grosor de la membrana. Otra diferencia importante es la gran disponibilidad de tamaños, geometrías y arreglos en el mercado, por lo que en el ámbito industrial es lo más socorrido. Normalmente son más resistentes, de mantenimiento sencillo y durables.

⁶⁶ McGREGOR, W. Courtney, op. cit., pág. 206

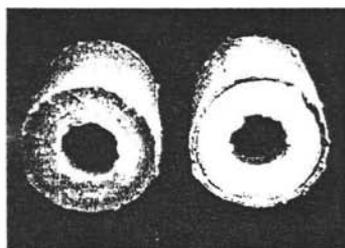


Figura 28. Filtros de Profundidad ⁶⁷

III.6.1 Fabricación

En el caso de las membranas de pantalla hechas de policarbonato, básicamente su fabricación se da en un proceso de daño por radiación y reafirmación de las fallas transformándolas a poros.

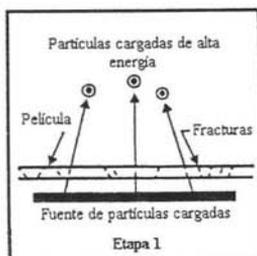


Figura 29

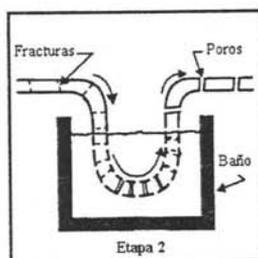


Figura 30

Esquema de fabricación de las membranas de pantalla. ⁶⁸

⁶⁷ <http://www.osmonics.com/products/page710.htm>

⁶⁸ <http://www.osmonics.com/products/page322.htm>

Como se ve en la figura 29 en una primera secuencia, una película plástica es expuesta a la radiación formando fallas, en un segundo paso, las fallas son preferentemente transformadas a poros por medio de una solución fuertemente alcalina.

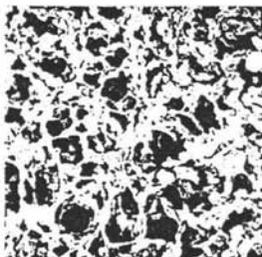


Figura 31. Microfotografía de la superficie de un filtro de profundidad.⁶⁹

En la figura 31 se muestra la microfotografía de la superficie de un típico filtro de membrana de profundidad o de poros tortuosos. Este tipo de membrana tiene una superficie relativamente rugosa donde aparentemente el tamaño de los poros es mayor del rango anunciado. Los filtros de profundidad no se les considera absolutos debido a lo aleatorio de la estructura y tamaño de los poros, además de los numerosos patrones de flujo que se siguen dentro del mismo filtro. Los filtros de profundidad se encuentran comercialmente disponibles en materiales como plata pura, PVC, PCDF, PTFE, compuestos celulósicos varios, Nylon, polietersulfonato, polipropileno y muchos otros materiales.

La mayoría de los filtros de profundidad se fabrican usando maquinas de inyección. Las membranas fabricadas más comúnmente con este método son las de ésteres de celulosa.

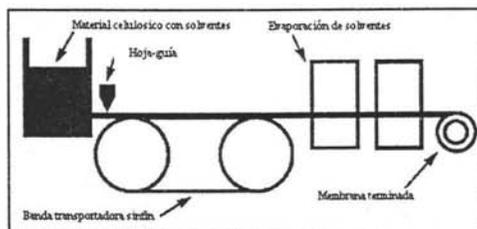


Figura 32. Esquema de fabricación de membranas de profundidad.⁷⁰

Tomando como referencia la figura 32, las membranas celulósicas se fabrican disolviendo los ésteres de celulosa en unas mezclas de disolventes orgánicos, se adicionan diversos agentes

⁶⁹ <http://www.osmonics.com/products/page322.htm>

⁷⁰ Idem

químicos para proveer ciertas características y se inyecta la solución en forma de película de aproximadamente 150 μm de espesor en un transportador. Los solventes son evaporados bajo condiciones controladas, y los poros de forma tortuosa se forman. El área abierta resultante oscila en los rangos del 75 al 89 %.

Las membranas con una estructura de laberintos interconectados y poros isotrópicos son recomendadas para aplicaciones de filtraciones precisas, electroforésis, esterilización de fluidos, etc.

Las membranas de profundidad de PTFE son fabricadas por medio del control del adelgazamiento de hojas de fluorocarbono. Por este método también se fabrican algunas membranas de polipropileno.

Las membranas de plata son hechas de partículas metálicas de plata las cuales son ligadas molecularmente con otras para formar una estructura porosa monolítica uniforme. Su aplicación mayor de este tipo de membranas es en la filtración de sustancias inorgánicas.

Con todas las diferencias mostradas anteriormente entre los filtros de membrana de pantalla y profundidad, esta claro que ambas presentan ventajas y desventajas según la aplicación deseada. Para óptimos resultados, se deben considerar todas las características (de ambas), así como la configuración del sistema.

III.6.2 Retención de partículas

Las partículas son capturadas directamente en la superficie de la membrana. Sin embargo, las membranas de pantalla retienen con certidumbre sólo las partículas con un tamaño igual o mayor que el tamaño de poro de la membrana. Exceptuando los impactos provocados por la inercia y la difusión, la mayoría de las partículas más pequeñas que el tamaño de los poros son impedidas en su paso a través de la membrana de pantalla.

Los filtros de membrana de pantalla deben ser seleccionados si el usuario quiere reducir el ligamento no específico (el ligado máximo de partículas o proteínas en el filtrado). Esto es importante, por ejemplo, cuando un virus ha sido separado de una solución de crecimiento y el producto máximo de virus es deseado. El ligado de proteínas en los filtros de membrana de pantalla se ha encontrado que es menor al 10 % que en las membranas de profundidad.

Con las membranas de profundidad, la mayoría de las partículas son capturadas en el intervalo de retención de la propia membrana, sin embargo, dependiendo de la tortuosidad y el tamaño de las partículas, se puede dar la retención de partículas más pequeñas.

Si el usuario desea un máximo de remoción de todas las partículas así como una alta capacidad de unión, debe seleccionar una membrana de profundidad. Esta tiene un área superficial mucho mayor que las membranas de pantalla, sin embargo, esta última tiene una mayor capacidad de retención.

III.6.3 Características de flujo

Las membranas de pantalla no tienen gran capacidad de trabajar en flujo transversal, sin embargo, son muy útiles en aplicaciones de laboratorio tales como electroforesis, análisis microbiológicos y ambientales. Las membranas de profundidad tienen un desempeño magnífico en situaciones de flujo transversal. En la figura 33 se muestra el comportamiento de una membrana para flujo transversal. Nótese que el permeado se indica en dirección opuesta al flujo

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

de alimentación, algo que en los sistemas comúnmente utilizados en la industria no es del todo real (véase la figura 34).

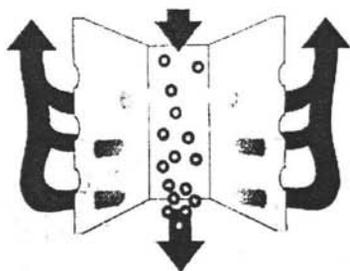


Figura 33. Comportamiento de una membrana para flujo transversal.⁷¹

En la figura 34 se encuentra un esquema mostrando un sistema sencillo de filtración de flujo transversal. En este sistema el flujo de concentrado inyectado por la bomba es controlado por medio de una válvula, la que también modifica la presión sobre la membrana y por lo tanto la relación permeado/concentrado.

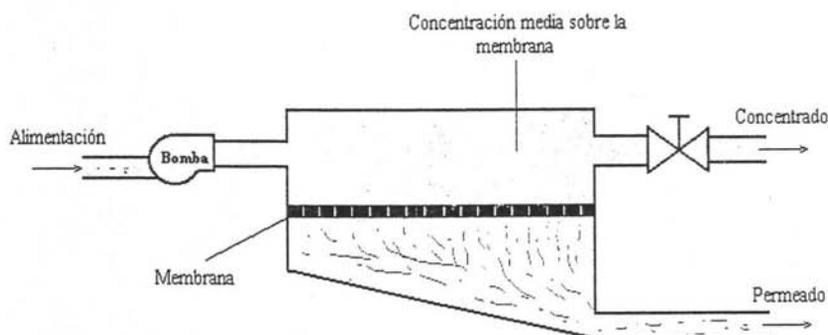


Figura 34. Esquema de un sistema de filtración transversal.⁷²

Con el fin de mejorar la eficiencia y mejorar la relación permeado/concentrado se agrega un sistema de recirculación a los sistemas comunes, como se muestra en la figura 35.

⁷¹ <http://www.osmonics.com/products/page710.htm>

⁷² <http://www.osmonics.com/products/page808.htm>

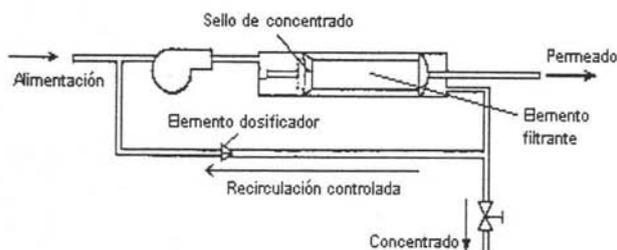


Figura 35. Esquema de un sistema de filtración con recirculación.⁷³

III.6.4 Otros conceptos generales

Generalmente las membranas se pueden esterilizar (dependiendo del material del que estén hechas), así como funcionar en sistemas criogénicos, ya que las temperaturas de este tipo de procesos pueden tener un efecto muy ligero en ellas.

Membranas de pantalla	Membranas de profundidad
* Tamaño de poro y estructura bien definidos	* Gran área superficial
* El tamaño de partícula retenida está bien definida	* Se pueden someter repetidamente a la autoclave
* Superficie plana y lisa para análisis ópticos y espectrometría de masas	* Gran capacidad de unión (10-250 μ gramos/cm ²)
* No higroscópico	* Buenas características de manejo
* Delgado, poca retención de líquido	* Capacidad para manejar fluidos sucios
* Adsorción y absorción bajas	* Larga vida
* Unión no-específica baja (3-10 μ gramos/cm ²)	
* No se manchan	
* Fuertes	
* Se pueden someter repetidamente a la autoclave	

Tabla 8. Características principales de los tipos de membranas

Las membranas de pantalla son totalmente no-higroscópicas. Muchas de las membranas de profundidad absorben humedad del aire y deben ser secadas después de su uso, especialmente en algunos procedimientos de análisis críticos.

La resistencia química de los diversos tipos de membranas depende del material del que estén fabricadas. La mejor resistencia la tienen las que son hechas de PTFE, seguidas por las de PVDF, plata, poliéster, policarbonato y finalmente las de compuestos celulósicos.

⁷³ Idem

Para la retención de pigmentos se recomienda el uso de membranas de compuestos celulósicos, ya que las de policarbonato y poliéster absorben el color.

La elección de un material u otro depende principalmente del tipo de compuesto a filtrar, cantidad y contaminación que se desee retirar.

Básicamente existen cinco tipos de procesos de filtración, caracterizados principalmente por los rangos de capacidad en la retención de cierto tamaño de partículas:

Macrofiltración: Proceso que abarca la retención por un medio filtrante de partículas con un tamaño mayor a 1.0 micras, es aquel utilizado más comúnmente, ya sea en la captura de materia orgánica en aguas residuales, arenas en diversas fuentes de agua, sólidos en ciertos tipos de alimentos líquidos (jugos y purés, por ejemplo) e infinidad de aplicaciones en campos de investigación, industrial, doméstica, etcétera, por lo cual es lo más familiar en los procesos o rutinas de filtración.

Microfiltración: Se puede definir como la separación de partículas de un tamaño de otras de distinto tamaño, en el rango de aproximadamente 0.01 μm hasta 20 μm . El fluido puede ser líquido o gas.

Los medios microfiltrantes se encuentran disponibles en una gran variedad de materiales y métodos de manufactura. Estos pueden ser clasificados en *absolutos* o *nominales* dependiendo del porcentaje de retención de partículas del mismo tamaño, o mayores al rango de retención.

Los filtros de membrana son clasificados generalmente como medios absolutos. Estos pueden ser fabricados de diversos materiales poliméricos, metálicos y cerámicos. Los medios nominales incluyen los filtros hechos de fibra de vidrio, fibras poliméricas, partículas discretas (tierras diatomáceas), cerámicos, etc. Sin embargo, los medios absolutos son considerados como tal en un lapso finito de tiempo ya que existe la posibilidad de que ciertas bacterias pasen a través de tal medio.

Las membranas microfiltrantes pueden ser divididas en dos grupos basándonos en la estructura de los poros. Tales membranas con poros del tipo capilar son llamadas comúnmente filtros de pantalla o superficie y las membranas con poros de tipo tortuoso de les denomina filtros o membranas de profundidad.

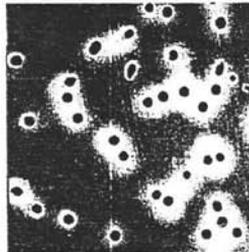


Figura 36. Microfotografía de la superficie de una membrana de pantalla.⁷⁴

⁷⁴ <http://www.osmonics.com/products/page322.htm>

La figura 36 nos muestra la superficie de un filtro de pantalla. En esta membrana la forma de los poros es casi cilíndricos, con una dispersión aleatoria sobre la superficie. Las membranas de pantalla son absolutas y están disponibles comercialmente en películas delgadas de policarbonato y poliéster. Estas son fabricadas en dos pasos principales. Estas son usadas preferentemente en aplicaciones a microscopía electrónica y óptica, citología, análisis de partículas, análisis de aerosoles, análisis gravimétrico y reología de la sangre.

Por otro lado se puede efectuar la remoción de los contaminantes usando filtros de profundidad, los cuales no aseguran un tamaño de poro requerido, ni la retención cuantitativa deseada.

La capacidad retentiva de un filtro de membrana puede ser útil para validar la integridad y eficiencia de un sistema.

Los filtros de membrana pueden ser usados en la filtración final o como prefiltradores y los filtros de profundidad son usados generalmente en clarificación, en donde no se requiere una retención cuantitativa, o un filtro de larga vida en un proceso de filtración continuo.

En todas las aplicaciones de la filtración, la permeabilidad de un medio filtrante puede ser afectada por las propiedades químicas, moleculares y electrostáticas del filtrado.

Ultrafiltración: Es el proceso de separación y retención de partículas extremadamente pequeñas y moléculas disueltas en fluidos.

El factor principal en la separación es el tamaño molecular, seguido de la forma u carga que puedan tener. Materiales de 1000 a 1000000 en daltons o unidades de peso molecular pueden ser retenidos por membranas ultrafiltrantes, en donde materiales como las sales y el agua sólo pasan a través de ella, por otro lado, partículas coloidales son rechazadas por este tipo de membranas.

Las membranas ultrafiltrantes son usadas para purificar, clarificar y separar materiales de bajo y alto peso molecular, concentrando la solución retenida.

Los sistemas ultrafiltrantes son comúnmente usados en flujo cruzado, lo cual maximiza la vida de los sistemas, en particular de los cartuchos o membranas, así como su limpieza durante el proceso y en las etapas de mantenimiento.

Nanofiltración: Forma de filtración usando membranas preferentemente para separar diferentes fluidos o iones. No se trata de una filtración tan fina como la *ósmosis inversa*, pero tampoco se requiere utilizar tanta energía para desarrollar la separación.

Las membranas usadas en la *nanofiltración* son semipermeables, pero los poros son típicamente más grandes que los poros de las membranas usadas en la *osmosis inversa*.

La *nanofiltración* es usada comúnmente para separar una solución que tiene una mezcla de algunos componentes deseables y otros que no lo son. Un ejemplo de esto es la concentración del jarabe de maíz. La membrana usada permite el paso del agua a través de ella, rechazando los azúcares, por lo tanto, concentrando la solución. Si la concentración del fluido comienza a incrementar el rechazo de las partículas, la fuerza motriz aplicada al sistema para seguir concentrando el fluido también se incrementará.

La *nanofiltración* es capaz de concentrar azúcares, sales divalentes, bacterias, proteínas, partículas, pigmentos y otros constituyentes que tengan un peso mayor a 1000 daltons. La *nanofiltración*, como la *ósmosis inversa*, es afectada por la carga de las partículas que son rechazadas por la membrana, y por lo tanto las partículas con grandes cargas eléctricas son propensas a ser rechazadas.

La *nanofiltración* no es efectiva para separar moléculas orgánicas de pequeño peso molecular como el etanol.

Hiperfiltración: También conocida como *Ósmosis Inversa* es la técnica filtrante más fina. Nos puede permitir retirar partículas tan pequeñas como los iones de una solución.

La *ósmosis inversa* se utiliza para purificar el agua, removiendo sales, color, sabor, entre otras características. Este método puede ser utilizado para purificar fluidos como etanol y glicol, los cuales al pasar a través de la membrana, se retienen otro tipo de iones y contaminantes varios. El uso más común de la *ósmosis inversa* es en la purificación del agua.

En la *ósmosis inversa* se utilizan membranas semipermeables, permitiendo el paso de ciertos componentes y reteniendo otros. La mayoría de la tecnología enfocada a la *ósmosis inversa* utiliza el proceso de filtrado transversal, el cual permite que no se sature la superficie de la membrana. El fluido pasa a través de la membrana y el resto de la corriente del fluido continua teniendo contacto con otras superficies de la membrana, retirando así los posibles contaminantes retenidos. Para esto, se requiere de una fuerza motriz que impulse el fluido a lo largo del sistema filtrante y a través de las membranas, por lo que se hace uso de una bomba. A mayor contaminación del fluido, mayor será la energía aplicada al sistema para lograr resultados aceptables.

La *ósmosis inversa* tiene la capacidad de retener sales, bacterias, azúcares, proteínas, tintes y otros materiales que tengan un tamaño molecular mayor a 150 - 250 daltons.

La separación de los iones es ayudada por la carga de las partículas. Esto significa que los sólidos disueltos que tienen carga como lo son las sales son más propensos a ser rechazados por la membrana que aquellos que no tienen carga, como los componentes orgánicos. Mientras más grande sea el tamaño y carga de la partícula, es más probable que sean retenida o rechazada por la membrana.

La *ósmosis inversa* se puede definir como la separación de un componente de otro componente en una solución, por medio de la aplicación de presión sobre una membrana. Analizando la figura 37, la adición de una presión al sistema donde se encuentra la solución más concentrada provoca un flujo de solvente hacia la zona de la solución menos concentrada, ya que la membrana, como se ha mencionado, retiene ciertos componentes. Cuando la presión aplicada sea igual a la diferencia de presión de la solución (Presión osmótica, Δh), se llegará a un estado de equilibrio donde se detendrá el transporte de solvente a través de la membrana. No se trata de un tipo de filtración mecánica, donde la solución pasa a través de un medio para retirar material suspendido, más que eso, la solución de alimentación pasa sobre la membrana y la presión fuerza a pasar a un porcentaje del solvente (usualmente agua) en la solución, a través de la membrana, enriqueciéndose la solución inicial en solutos.

Cuando se aplique una presión mayor, el flujo de solvente será de la zona de mayor a la de menor concentración. Para el caso del agua, esta fluye de zonas de mayor a menor energía, esta proviene de la aplicación de presión sobre el sistema, provocando al fenómeno ya mencionado.

La cantidad de agua transportada se encuentra en función de:

- 1.- La presión aplicada.
- 2.- La presión osmótica de la solución.
- 3.- El área y características de la membrana.
- 4.- La temperatura de la solución.

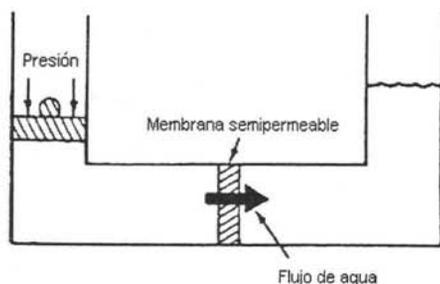


Figura 37. Proceso de la Osmosis Inversa.⁷⁵

En la mayoría de las aplicaciones de purificación de agua donde la concentración de la alimentación es baja (menor a 1000 ppm) y la operación de sistemas se efectúe con recuperaciones bajas (típicamente del 33 al 75 %), la concentración promedio dentro del sistema será baja, por lo que la presión osmótica será un porcentaje bajo de la presión de operación.

SALES	Concentración %	Presión Osmótica psi
Cloruro de Sodio, NaCl	0,5	55
	1	125
	3,5	410
Sulfato de Sodio, NaSO ₄	2	110
	5	304
	10	568
Cloruro de Calcio, CaCl ₂	1	90
	3,5	308
Sulfato de Cobre, CuSO ₄	2	57
	5	115
	10	231
ORGÁNICOS	Concentración %	Presión Osmótica psi
Sucrosa PM 342	3,3	36
	6,4	73
	9,3	110
	24	350
	30	500
Dextrosa (glucosa) PM 198	3,3	62
	9,3	190
	24	605
	30	863

Tabla 9. Presiones osmóticas de diversas sustancias.⁷⁶

Para otros orgánicos se puede utilizar la relación:

⁷⁵ http://www.millipore.com/labwater/technicalstuff/primer/pm002_6.html

⁷⁶ <http://www.osmonics.com/products/page808.htm>

$$\frac{PM \text{ Sucrosa}}{PM \text{ Orgánico}} \times \Pi \text{ Sucrosa} = \Pi \text{ Orgánico} \dots\dots\dots \text{III.6.4.1}$$

Cuando en un sistema se considera una solución con una presión osmótica alta, el efecto de h se toma en cuenta como sigue:

$$P_{ef} = P_{op} - h \dots\dots\dots \text{III.6.4.2}$$

Donde: P_{op} es la presión de operación aplicada al sistema

h es la presión osmótica aparente.

P_{ef} es la presión efectiva disponible para forzar al permeado a pasar a través de la membrana.

Existen dos mecanismos fundamentales de retención en los procesos de ósmosis inversa:

1.- Mecanismo de retención salina: Refiriéndonos a la figura 38, las sales ionizadas tienen carga eléctrica y su magnitud esta en función de su valencia y la actividad del ion. Sean cationes o aniones, son repelidos de la superficie de la membrana a una distancia proporcional a su valencia. Los iones de mayor valencia son repelidos con mayor fuerza que los de menor valencia (véase tabla 10).

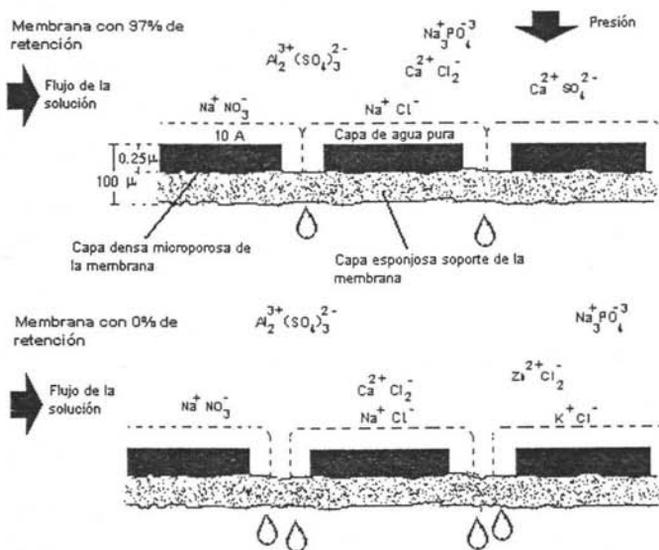


Figura 38. Mecanismo de retención salina ⁷⁷

⁷⁷ Idem

SALES									
CATIONES					ANIONES				
Nombre	Símbolo	Porcentaje de repulsión	Porcentaje de paso (media)	Máxima concentración %	Nombre	Símbolo	Porcentaje de repulsión	Porcentaje de paso (media)	Máxima concentración n %
Sodio	Na ⁺	95-97	4	3 a 4	Cloruro	Cl ⁻	95-97	4	3 a 4
Calcio	Ca ²⁺	96-98	3	*	Bicarbonato	HCO ₃ ⁻	95-96	4	5 a 8
Magnesio	Mg ²⁺	96-98	3	*	Sulfato	SO ₄ ²⁻	99+	1	8 a 12
Potasio	K ⁺	95-97	4	3 a 4	Nitrato	NO ₃ ⁻	93-96	6	3 a 4
Hierro	Fe ²⁺	98-99	2	*	Fluoruro	F ⁻	94-96	5	3 a 4
Manganeso	Mn ²⁺	98-99	2	*	Silicato	SiO ₂ ²⁻	95-97	4	-
Aluminio	Al ³⁺	99+	1	5 a 10	Fosfato	PO ₄ ³⁻	99+	1	10 a 14
Amonio	NH ₄ ⁺	88-95	8	3 a 4	Bromuro	Br ⁻	94-96	5	3 a 4
Cobre	Cu ²⁺	98-99	1	8 a 10	Borato	B ₄ O ₇ ²⁻	35-70	-	-
Niquel	Ni ²⁺	98-99	1	10 a 12	Cromato	CrO ₄ ²⁻	90-98	6	8 a 12
Zinc	Zn ²⁺	98-99	1	10 a 12	Cianuro	CN ⁻	90-95	-	4 a 12
Estroncio	Sr ²⁺	96-99	3	-	Sulfito	SO ₃ ²⁻	98-99	1	8 a 12
Dureza	Ca y Mg	96-98	3	*	Tiosulfato	S ₂ O ₃ ²⁻	99+	1	10 a 14
Cadmio	Cd ²⁺	96-98	3	8 a 10	Ferrocianuro	Fe(CN) ₆ ³⁻	99+	1	8 a 14
Plata	Ag ⁺	94-96	5	*					
Mercurio	Hg ²⁺	96-98	3	-					

* Dependen de la precipitación.

** Extremadamente dependientes del pH; generalmente son excepciones a las reglas

Tabla 10. Repulsiones típicas de una membrana OSMO - 411 - HR (sales).⁷⁸

El efecto de que los iones sean repelidos de la membrana (efecto dieléctrico) provoca una capa muy delgada de agua pura que se estabiliza en la superficie de la membrana, sumado a la adsorción preferencial de la superficie de la membrana por el agua pura favorece el que las moléculas de tal sustancia pasen a través de los poros.

La razón de que los iones sean repelidos por la membrana es generalmente considerado como un efecto electrostático dipolar, similar al que se nota cuando se acercan dos imanes de polaridad similar, provocando así un efecto "espejo". Debido a este efecto, la repulsión de sales ionizadas disueltas puede ser considerada como una interacción fisicoquímica y electroquímica entre la membrana y tales constituyentes de la solución, por lo que se puede considerar que son químicamente filtrados.

Basándose en los datos mostrados en la tabla 10, se nota que los iones divalentes tienden a ser rechazados más que los monovalentes. Si los iones monovalentes son combinados con iones divalentes, el rechazo será controlado por los iones divalentes.

Las sales acomplejadas con compuestos orgánicos de gran peso molecular tienden a comportarse como estos.

2.- Mecanismo de retención orgánica. Tomando como base la figura 39, para este tipo de compuestos el mecanismo de retención es básicamente un "tamizado" a escala muy pequeña, por lo que se puede considerar como características principales del compuesto para ser retenido el tamaño, geometría y peso molecular, (este último generalmente se toma como proporcional de las dos primeras, sin embargo, no siempre es representativo), además del tamaño de poro de la membrana.

⁷⁸ Idem

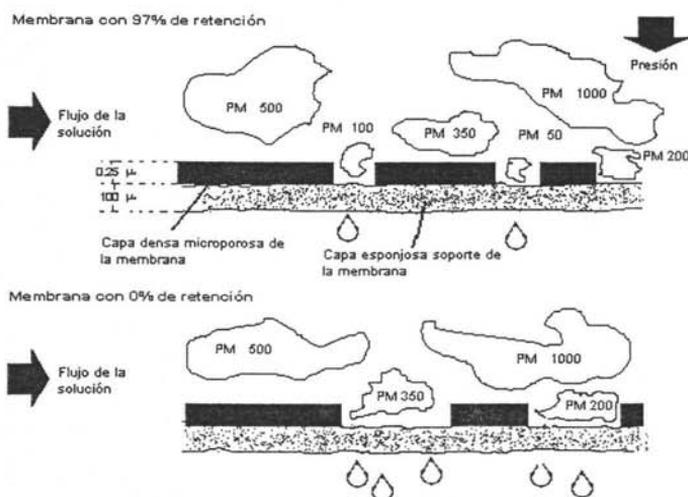


Figura 39. Mecanismo de retención de compuestos orgánicos.⁷⁹

ORGÁNICOS			
Nombre	Peso molecular	Porcentaje de repulsión	Máxima concentración %
Sucrosa	342	100	25
Lactosa	360	100	25
Proteína	10000 +	100	10 a 20
Glucosa	198	99,9	25
Fenol	94	***	-
Acido acético	60	***	-
Formaldehido	30	***	-
Pigmentos	400 - 900	100	-
Urea	60	40 - 60	Similar a las sales
Bacterias y virus	50000 - 500000	100	-
Pirógenos	1000 - 5000	100	-

*** El permeado es enriquecido en el material

Tabla 11. Repulsiones típicas de una membrana OSMO - 411 - HR (orgánicos).⁸⁰

Observando la tabla 11, nos señala que algunas moléculas orgánicas pueden enriquecer el permeado al pasar a través de la membrana. Tales moléculas son adsorbidas por la membrana y debido a su pequeño tamaño pasan a través de la membrana más rápido que el agua.

⁷⁹ Idem

⁸⁰ Idem

IV Métodos experimentales propuestos

Adicional a la explicación teórica de los conceptos y de la mención de artículos relacionados con la propiedades coligativas, a continuación se describen algunos experimentos encaminados a demostrar la existencia y aplicabilidad del fenómeno de las propiedades coligativas.

Tales experimentos tienen como objetivo inicial al estudiante dentro de los aspectos prácticos que involucran las propiedades coligativas, y por lo tanto, no pretenden ser una simulación fiel de la situación en la industria.

Se usan materiales comunes en laboratorios de nivel de enseñanza superior, sin que esto signifique que no se puedan mejorar en equipos y reactivos, así como en los métodos seguidos. La intención de estas experiencias es la de mostrar y “ligar” el modelo teórico lo más posible a la realidad que se presenta en los laboratorios y en la industria en general, además del enriquecimiento implícito que esto genera en las materias relacionadas con la fisicoquímica.

Es importante mencionar que hasta el momento en que se terminó este trabajo, los planes de estudio de los laboratorios de las carreras de ingeniería química, química e ingeniería en alimentos, no incluyen prácticas específicas sobre los fenómenos coligativos. Como se ha visto, es muy probable que en ciertas prácticas, de manera implícita, se maneje o se llegue a tener contacto con tales fenómenos, pero no están destinados a dar importancia al tema aquí tratado. Un ejemplo sobre esto es lo que se muestra en el manual de prácticas de laboratorio del LEM IV, relacionado a la materia de Fisicoquímica VI impartida en la carrera de ingeniero químico. En tal, se ubica la práctica No. 6: Preparación y purificación de Sistemas Coloidales. Diálisis. Tal práctica, apoyándonos en lo que se vio con respecto a la ósmosis, tiene relación con la presión osmótica, sin embargo, no es su objetivo el analizarlo y desarrollarlo, ya que estamos hablando de una materia donde no se contemplan las propiedades coligativas.

Con esta base, estos métodos pueden tener cabida como experiencias de cátedra, o proyectos a desarrollar.

IV.1. Presiones de vapor

IV.1.1. Objetivo:

Determinar la presión de vapor de soluciones de composición conocida y relacionarla con la cantidad de soluto presente.

IV.1.2. Equipo y materiales:

- Matraz bola de vidrio de tres bocas.
- Refrigerante de vidrio.
- Termómetro, precisión de 0.1 °C.
- Manto de calentamiento eléctrico
- Manguera flexible

- Tubo de vidrio.
- Tablero soporte
- Balanza analítica, precisión de 0.001 g.
- Refractómetro para leer ° Brix.
- Pignómetro de vidrio.

IV.1.3. Reactivos:

- Mercurio.
- Azúcar refinada.
- Leche fresca preferente.

IV.1.4. Procedimiento:

- Armar y montar el sistema de acuerdo a la figura 40 con los materiales necesarios.

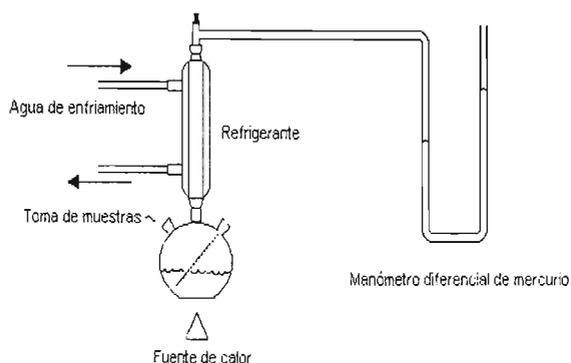


Figura 40

- Determine la concentración de °Brix de la leche usando el refractómetro, así como la densidad de la leche, usando el pignómetro.
- Haga circular el agua de enfriamiento por el refrigerante en el sentido que se muestra en la figura 40. Evite en lo posible la presencia de zonas de aire.
- Coloque 250 mL o una cantidad suficiente de leche en el matraz de bola. La cantidad dependerá del tamaño del matraz y se recomienda que esta no exceda la mitad del matraz.
- Instale el matraz con la muestra, por una de las boquillas introduzca y fije el termómetro con la ayuda de un tapón, adicionalmente coloque el matraz sobre el manto de calentamiento. La otra boquilla deberá tener a su vez un tapón que permita su remoción y por consiguiente la toma de muestras.
- Se procede a la determinación del punto de ebullición y la presión de vapor correspondiente de la leche seleccionada. El calentamiento del matraz deberá ser paulatino, así como monitorear la temperatura constantemente. La circulación de agua por el refrigerante también

deberá ser verificada durante el calentamiento. La temperatura de ebullición se detectará cuando esta permanezca en un nivel alto y constante, así como la aparición del hervor.

- Anote el nivel desplazado en el manómetro de mercurio, así como la temperatura y suspenda el calentamiento.
- Retire el tapón de toma de muestras del matraz y tome una muestra con una pipeta. Deje enfriar por 1 minuto y lea en el refractómetro la concentración en ° Brix.
- Prepare las siguientes soluciones de leche y azúcar:

Solución	1	2	3	4	5	6
Cantidad de azúcar, %p/p	2	6	8	10	15	20
Cantidad de leche %p/p	98	94	92	90	85	80

- A cada muestra determinele su presión de vapor como se indica anteriormente.

IV.1.5. Resultados:

- Registre los resultados en una tabla y agrúpelos con los respectivos de las concentraciones preparadas.

Solución	1	2	3	4	5	6
Cantidad de azúcar, %p/p	2	6	8	10	15	20
Cantidad de leche %p/p	98	94	92	90	85	80
Presión de vapor, mmHg						
Temperatura de ebullición, °C						
Presión de vapor calculada, mmHg						

- Grafique los datos de presión de vapor vs fracción molar de azúcar, tanto para los experimentales, como para las presiones de vapor calculadas mediante la expresión II.1.6 y compare ambas.
- Analice los resultados obtenidos y haga una analogía con respecto a la teoría expuesta en el punto II.1.
- Exprese sus conclusiones.

IV.2. Descenso del punto de congelación

IV.2.1. Objetivo:

Comprobar la influencia que tiene la adición de un soluto en el punto de congelación de un solvente.

IV.2.2. Equipo y materiales:

- 10 matraces erlenmeyer de vidrio, 250 mL
- Termómetro, precisión de 0.1 °C.
- Plato con agitación integrada.
- Soporte universal con pinzas y extensores.

- Barra magnética con recubrimiento de teflón.
- Balanza analítica, precisión de 0.001 g.
- Congelador con capacidad para disminuir la temperatura hasta $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Cronómetro.

IV.2.3. Reactivos:

- Sal refinada

IV.2.4. Experimentación:

- Se prepararon 7 matraces con distintas concentraciones de sal en agua destilada como sigue:

Solución	1	2	3	4	5	6	7
Cantidad de sal pesada, gramos	—	0.5	1	1.5	2	4	6
Volumen de aforo, mL	100	100	100	100	100	100	100

- Se adicionaron 50 mL de agua destilada, agitando hasta lograr la disolución de sal. Posteriormente se agregó agua destilada hasta aforar a 100 mL.
- Instale el plato con agitación dentro del congelador. Usando un matraz con agua, agregue una barra magnética a este, colóquelo sobre el plato y ajuste la agitación, de manera que sea lenta y constante para cada matraz.

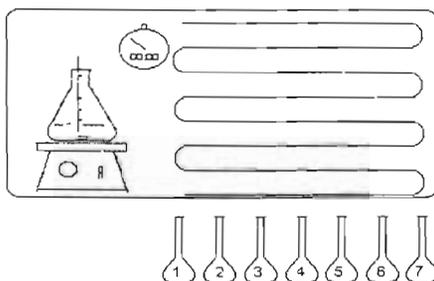


Figura 41

- Coloque las soluciones en un matraz erlenmeyer de 250 mL y adicione una barra magnética.
- Introduzca una a una las soluciones y tome el tiempo a partir de que se colocan los matraces en congelador. Tome la temperatura de cada solución cada minuto hasta el punto en que permanece constante y se detecta la formación de cristales.

IV.2.5. Resultados:

- Grafique la temperatura vs el tiempo para cada solución.
- Grafique la temperatura de congelación vs la concentración de cada solución.
- Analice los resultados y relaciónelos con la teoría expuesta en II.2.
- Escriba sus conclusiones.

IV.3. Elevación del punto de ebullición

IV.3.1 Objetivo:

Demostrar que la adición de un soluto produce una elevación de la temperatura de ebullición en un solvente dado.

IV.3.2. Equipo y materiales:

- 10 matraces erlenmeyer de vidrio, 250 mL
- Termómetro, precisión de 0.1 °C.
- Pignómetro de vidrio
- Refractómetro
- Parrilla eléctrica de calentamiento con agitación integrada.
- Soporte universal con pinzas y extensores.
- Barra magnética con recubrimiento de teflón.
- Balanza analítica, precisión de 0.001 g.

IV.3.3. Reactivos:

- Azúcar refinada.
- Leche fresca preferente.

IV.3.4. Experimentación:

- Determine la concentración de °Brix de la leche usando el refractómetro, así como la densidad de la leche, usando el pignómetro.
- Preparar siete distintas concentraciones de leche y almidón, a las que se les someterá por separado a un calentamiento hasta llevar la solución a su punto de ebullición.

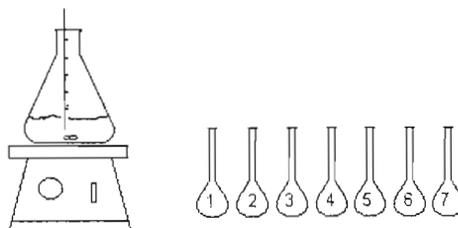


Figura 42

	Matraz						
Componente	1	2	3	4	5	6	7
Leche % p/p	100	99.5	99	98.5	98	96	94
Azúcar % p/p	0	0.5	1	1.5	2	4	6

- El calentamiento se realizará con una parrilla eléctrica, con la que además de proporcionar la energía necesaria para el cambio de fase buscado, con la ayuda de una barra magnética adicionada al matraz de la solución, se homogeneizara lo más posible el calentamiento.
- Inmediatamente después de obtener la lectura de la temperatura de ebullición (temperatura constante durante el cambio de fase) se tomara una muestra, la cual se dejara enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se leerá en el refractómetro la cantidad en °Brix de la solución. Esta cantidad se comparará con la correspondiente de cada solución antes del tratamiento.

IV.3.5. Resultados:

- Usando los datos obtenidos construya las gráficas:
 - Temperatura de ebullición vs concentración (°Brix) antes del tratamiento.
 - Temperatura de ebullición vs concentración (°Brix) después del tratamiento.
- Elabore sus conclusiones con respecto a los resultados. Relacione la teoría mostrada en II.3. con sus resultados.

IV.4. Presión osmótica

IV.4.1 Objetivo:

Demostrar la aplicación de la presión osmótica en la elaboración de alimentos.

IV.4.2. Equipo y materiales:

- Refractómetro.
- Parrilla eléctrica de calentamiento con agitación integrada.
- Barra magnética con recubrimiento de teflón.
- Balanza granataria.
- Vaso de precipitados de vidrio, 1 litro.
- Recipiente , 1 litro
- Canastilla.
- Probeta de vidrio, 1 litro.

V.4.3. Reactivos:

- Azúcar refinada.
- Glucosa
- Manzana pelada y en trozos

IV.4.4. Experimentación:

- Seleccione la fruta a tratar (manzana). Retite la cascara y fraccione en partes pequeñas. Una parte representativa almacene como grupo testigo. Pruebe la fruta y anote sus observaciones sobre textura, sabor, color, olor y observaciones en general.
- Prepare un jarabe de 45 °Brix a partir de azúcar refinada, 1 litro aproximadamente. Hierva el jarabe durante 1 minuto con agitación constante.

- Coloque la fruta sobre la canastilla y esta sobre el recipiente. Agregue el jarabe hirviendo, procurando cubrir toda la fruta.
- Del jarabe agregado tome una muestra pequeña y deje enfriar. Posteriormente lea la concentración de este en el refractómetro.
- Deje reposar la fruta de 20 a 24 horas.
- Separe la fruta del jarabe. Escorra el jarabe y homogeneice. Posteriormente tome una muestra del jarabe y determine su concentración con el refractómetro.
- Vacíe todo el jarabe en una probeta y determine el contenido.

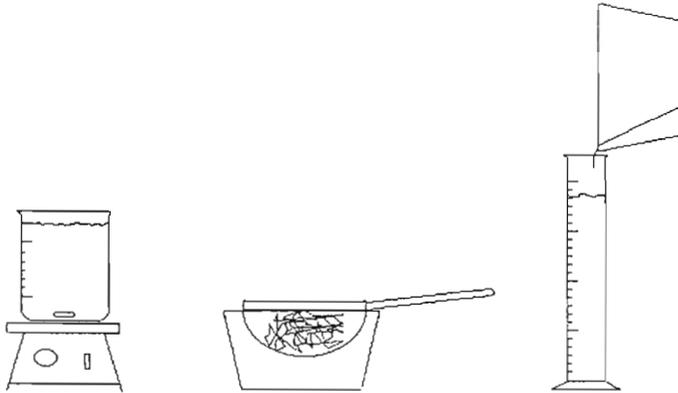


Figura 43

- A partir de los datos de concentración y volumen agregue la cantidad necesaria de azúcar al jarabe para aumentar su concentración a 55 ° Brix.
- Hierva el jarabe durante un minuto con agitación constante.
- Coloque la fruta sobre la canastilla y esta sobre el recipiente. Agregue el jarabe hirviendo, procurando cubrir toda la fruta.
- Deje reposar 3 días.
- Separe la fruta del jarabe. Escorra el jarabe y homogeneice. Posteriormente tome una muestra del jarabe y determine su concentración con el refractómetro.
- Vacíe todo el jarabe en una probeta y determine el contenido.
- A partir de los datos de concentración y volumen agregue la cantidad necesaria de glucosa hasta obtener un jarabe de 65 ° Brix.
- Deje reposar 3 días.
- Realice la misma secuencia, elevando la concentración del jarabe hasta 70 ° Brix.
- Si es necesario, caliente el jarabe con la fruta a una temperatura no mayor a 80 °C para hacer más fluido el jarabe y poder extraer la fruta.
- Realice la misma secuencia, elevando la concentración del jarabe hasta 75 ° Brix.
- Retire la fruta, y colóquela a secar a 50 °C de 1 a dos días. El proceso de secado termina cuando la fruta al tocarse no es pegajosa.

IV.3.5. Resultados:

- Elabore una tabla con los datos recopilados, comparando la fruta tratada con el grupo testigo. Anote sus observaciones de forma similar a lo realizado al inicio del tratamiento (color, sabor, textura, olor, etc).
- Relacione los resultados con la teoría expuesta en II.4 y III.5.
- Concluya a partir de los resultados obtenidos.

V Comentarios

V.I Soluciones

V.I.1. Los alimentos, aún los sólidos, pueden considerarse como una solución acuosa, debido a que son compuestos orgánicos con un contenido considerable de agua y sólidos.

V.I.2. La comprensión de las soluciones y el modelo de la solución ideal es fundamental en la explicación de las propiedades coligativas. La interpretación de los diagramas y ecuaciones depende de la asimilación de tan importante concepto.

V.I.3. El estudio de las soluciones puede muy complejo. Dependiendo del número y tipo de constituyentes, la complejidad aumenta y el análisis de estos sistemas relacionado con las propiedades coligativas se dificulta.

V.II Propiedades Coligativas

V.II.1. El descenso de la presión de vapor, teóricamente es la propiedad coligativa más sencilla para sistemas binarios, aunque en la práctica tiene dificultades técnicas en su determinación.

V.II.2. La determinación de las presiones de vapor tiene una gran importancia, ya que este tipo de características nos permite el diseñar equipos de separación, tales como torres de destilación o evaporadores por medio de la elaboración de diagramas de fase.

V.II.3. El descenso del punto de congelación está ampliamente estudiado y aplicado a la industria de los alimentos. La información relacionada con el tema es abundante, debido a que conecta estrechamente con el aspecto de la conservación de los alimentos, además que, en el desarrollo de experimentos, los implementos, materiales y equipos no son difíciles de conseguir y no representa peligros mayores para el investigador.

V.II.4. El descenso del punto de congelación y el aumento del punto de ebullición son fenómenos muy similares, desde el punto de vista del desarrollo matemático de los modelos que los representan.

V.II.5. El aumento del punto de ebullición se relaciona con fenómenos de descomposición, tales como el pardeamiento enzimático, en el caso de los jugos de manzana, lo cual complica y da importancia al control de la temperatura en los procesos de pasteurización y concentración de diversos alimentos líquidos.

V.II.6. La determinación del aumento del punto de ebullición es menos precisa que la del descenso del punto de congelación, relacionado a la obtención de pesos moleculares, como se ilustra en el diagrama mostrado en la figura 11. Se muestra que para un sistema con determinadas características, el aumento del punto de ebullición es de menor magnitud que el producido por el descenso del punto de congelación.

V.II.7. La presión osmótica depende de manera importante de la membrana involucrada en el fenómeno, por lo que es necesario el estudiar y analizar las características de los materiales y configuraciones a usar de dicha membrana.

V.II.8. Debido a la similitud presentada entre la ecuación de Van't Hoff y la ecuación del gas ideal, el fenómeno de la presión osmótica se vuelve familiar y fácilmente asimilable en sus aspectos básicos.

V.III Propiedades Coligativas Aplicadas a los Alimentos

V.III.1. La aplicación de las propiedades coligativas esta en función de dos aspectos principales relacionados a la industria alimenticia: la concentración y la conservación de alimentos. En la concentración se ven involucradas la presión osmótica (ósmosis inversa), el aumento del punto de ebullición, así como el descenso de la presión de vapor. La conservación se ve íntimamente ligada al descenso del punto de congelación.

V.III.2. La presión osmótica se ve aplicada de forma inversa, y es como su nombre lo indica, la ósmosis inversa, la cual es ampliamente explotada en la fabricación de quesos y tratamiento de aguas, entre otros.

V.III.3. Las técnicas relacionadas con membranas, también son utilizadas en procesos de purificación y separación. Dependiendo del material a tratar, será el tipo y configuración de membrana, así como el material de esta.

V.III.4. Las diversas técnicas filtrantes, incluida la osmosis inversa, se clasifican con base al tamaño de poro del filtro o membrana involucrada, lo cual nos da un rango muy amplio de aplicación.

V.III.5. En la actualidad, el uso y mantenimiento de sistemas filtrantes se ha vuelto más ágil, además de que es más flexible para el desarrollo de programas de ahorro y eficiencia de energía.

V.III.6. La determinación de las cuatro propiedades coligativas se relacionan con otras áreas importantes como lo son la química analítica, aplicada a la identificación y cuantificación de componentes presentes en alimentos por diversas técnicas: cromatografía de gases y HPLC para los azúcares y compuestos orgánicos, absorción atómica para los elementos metálicos, espectrometría visible y UV para el estudio de cinéticas coloridas, volumetría entre otras.

V.IV Métodos experimentales propuestos

V.VI.1. El desarrollo de los métodos y puesta en práctica depende del equipo y materiales con que se cuente. Se debe considerar la capacidad del equipo, tanto de temperatura y presión, requeridas para los experimentos.

V.VI.2. La propiedad coligativa más sencilla de cuantificar es la del aumento del punto de ebullición, sin embargo se tienen problemas como la descomposición producida por las altas temperaturas generadas.

V.VI.3. La determinación del descenso del punto de congelación requiere de un sistema de disminución de temperatura eficiente, capaz de llevar sobradamente a temperaturas bajas para establecer perfectamente dicha propiedad.

V.VI.4. Es muy importante la constante homogeneización de la muestra para evitar zonas de supercalentamiento (ebullición) o sobreenfriamiento (congelación), así como obstrucciones de membranas (ósmosis), según sea la propiedad coligativa a determinar.

Conclusiones

Las propiedades coligativas tienen gran importancia en la industria, ya que su aplicación es muy clara en diversos procesos.

Los principios fisicoquímicos que fundamentan las propiedades coligativas son sencillos de entender y dan como resultado expresiones de fácil aplicación a problemas prácticos.

Desde el punto de vista teórico, la disminución de la presión de vapor es la más sencilla de las cuatro propiedades coligativas; el aumento en el punto de ebullición y el descenso del punto de congelación son muy similares entre sí; la presión osmótica muestra claramente en una de sus expresiones su amplia semejanza con el modelo de los gases ideales.

El tema es mostrado en una gran cantidad de libros relacionados con la química y la fisicoquímica, sobre todo en aquellos donde se trate el tema de las soluciones; en las revistas también se muestra información, sobre todo con aplicación práctica o como resultado de análisis de procesos ya existentes o por instalar.

El conocimiento aplicado de las propiedades coligativas en la industria, sobre todo de los alimentos, nos permite mejorar los procesos de elaboración, envasado, preservación, transporte, distribución y almacenamiento, por lo que también depende en gran manera la calidad de los productos generados.

La demostración de los fenómenos coligativos no requiere de una infraestructura muy compleja, ya estos fenómenos no dependen de cambios químicos, sino físicos, por lo que la inversión de energía no es muy grande, lo que representa una ventaja a nivel económico en la industria.

El desarrollo de experimentos que se relacionen con las propiedades coligativas ayudan fuertemente a la comprensión de la teoría impartida en las aulas.

El establecer métodos que demuestren la aplicación de las propiedades coligativas a procesos es un aspecto muy importante en la formación de profesionales de la química, enfocados a la industria de los alimentos, ya que nos da un panorama más amplio de las variables involucradas en dichos procesos a nivel industrial y facilita la comprensión de los fenómenos relacionados.

Bibliografía

Libros

ATKINS, P. W.

Physical Chemistry

W.H. Freeman and Co.

Tercera edición, E. U. A., 1986

BELITZ, H.D.; GROSCH, W.,

Química de los Alimentos,

Ed. Acribia, S. A., 2ª edición,

Zaragoza, España, 1992

BRENNAN, J. G., BUTTERS, J. R., COWELL, N. D. y LILLY, A. E. U.

Food Engineering Operations

Applied Sciences Publishers Limited, segunda edición

Gran Bretaña, 1979

CASTELLAN, Gilbert W.

Fisicoquímica

Addison-Wesley Iberoamericana

Tercera edición, E. U. A., 1987

CHANG, Raymond

Physical Chemistry with Applications to Biological Systems

Macmillan Publishing Company

E. U. A., 1981

DANIELS, F., ALBERTY, R. A. y otros

Experimental Physical Chemistry

McGraw-Hill

Séptima edición, E. U. A., 1970

DESROSIER, Norman W.

Elementos de Tecnología de Alimentos

C.E.C.S.A.

México, 1987

GLASSTONE, Samuel

Tratado de Química Física

Ed. Aguilar

España, 1976

GUERASIMOV, Y., DREIVING, V., ERIOMIN, E.
Curso de Química Física
Ed. MIR
Tomo I
Moscu, URSS.

LAIDLER, Keith J., MEISER, John H.
Fisicoquímica
Mc Graw Hill
2ª ed. en ingles, México 1997

LEHNINGER, Albert L.
Bioquímica
Ed. Omega
España, 1974

LEVINE, Ira
Fisicoquímica
McGraw-Hill Latinoamericana
México 1978

MARON, Samuel H., PRUTTON, Carl F.
Fundamentos de Fisicoquímica,
LIMUSA,
México, 1982

McGREGOR, W. Courtney
Membrane Separations in Biotechnology
Bioprocess Technology, Vol. 1
Marcel Dekker Inc., E. U. A., 1986

MORRIS, J. Gareth
Fisicoquímica para Biólogos
Ediciones REPLASA
México, 1987

JIMENEZ, J.
Fisicoquímica Fisiológica,
McGraw-Hill Interamericana, 6ª edición,
España, 1984

RODRÍGUEZ, Ferdinand
Principios de Sistemas de Polímeros
Ed. El Manual Moderno
Segunda Edición, México, 1984

CHAVARRÍA Olarte, M. Y VILLALOBOS, M.
Orientaciones para la elaboración y presentación de tesis
Ed. Trillas
México, 1993

Enciclopedias

MICROSOFT ENCARTA 98
Microsoft Corporation
E. U. A., 1997.

READER'S DIGEST
Gran Diccionario Enciclopédico Ilustrado
México, 1980.

Catálogos

MILLIPORE CATALOGUE AND PURCHASING GUIDE
Millipore Corporation
E.U.A. 1985

1996 LABORATORY CATALOGUE
Millipore Corporation
E.U.A. 1995

MFS CATALOG 94
Micro Filtration Systems Corporation
E.U.A. 1994

Artículos

GRÖNBERG, Rolf, Calidad en el Procesamiento de Jugos, Industria Alimenticia,
Alimentaria, febrero de 1995, p.p. 34.

FANG CHOU,
Reverse Osmosis and Flavor Retention in Apple Juice Concentration
Journal of Food Science, Volumen 56 No. 2, E.U.A. 1991

CHEN C. S.,
Relationship Between Freezing Point Depression and Solute Composition of Fruit Juice
Systems,
Journal of Food Science, Volumen 55, No. 2, E.U.A. 1990

- HOO A. F.,
The Contributing Effect of Apple Pectin on the Freezing Point Depression of Apple Juices,
 Journal of Food Science, Volumen 52, No. 2, E.U.A., 1987
- LERICI, C. R.; PINNAVAIA, G.; DALLA ROSA, M. y BARTOLUCCI, L.
Osmotic Deydration of Fruit: Influence of Osmotic gents on Drying Behavior and Product Quality,
 Journal of Food Science, Volumen 50, E.U.A. 1985
- CRAPISTE, G. H. y LOZANO, J. E.,
Effect of Concentration and Pressure On The Boliling Point Rise of Apple Juice and Related Sugar Solutions,
 Journal of Food Science, Volumen 53 (3) E.U.A., 1988
- LOPEZ, Guadalupe, GASCA, Jorge y otros,
Equilibrio Líquido-Vapor por Destilación,
 Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, Vol. XIV, No. 1, Enero 1982, p.p. 97
- APELBLAT, Alexander, DOV, Mariana y otros.
The vapour pressure of water over saturated aqueous solutions of malic, tartaric and citric acids, at temperatures from 288 K to 323 K,
 J. Chem. Thermodynamics, 1995, 27, p.p. 35-41
- GARRIGA, R., SÁNCHEZ, F. y otros.
Vapour pressures at six temperatures between 278.15 K and 323.15 K and excess molar functions at T = 298.15 K of (butanone + methanol or ethanol),
 J. Chem. Thermodynamics, 1996, 28, p.p. 567-576.
- SANCHÉZ, M.T., et al,
Influencia del Proceso de Congelación Sobre la Textura del Espárrago Blanco. Efecto del Escaldado y la Velocidad de Congelación,
 Alimentaria, abril de 1994, p.p. 73-77
- Una Ventana a los Sistemas de Refrigeración,
 Industria Alimentaria, enero de 1995, p.p. 34.
- La Congelación Criogénica,
 Industria Alimentaria, septiembre-octubre de 1992, p.p. 40-42.
- PRIOR, B. A.
Measurement of Water Activity in Foods: A Review,
 Journal of Food Protection, Vol. 42 No. 8, (1979), pp 668-674.

LERICI, C. R., PIVA, M., DALLA ROSA, M.,
Water Activity and Freezing Point Depression of Aqueous Solutions and Liquid Foods,
Journal of Food Science, Vol. 48 (1983), pp 1667-1669.

CHEN, C.S., NGUYEN, T.K. y BRADDOCK, R.J.
Relationship Between Freezing Point Depression and Solute Composition of Fruit
Systems,
Journal of Food Science, Vol 55, No. 2 (1990), pp 566-569.

DÍAZ N. y CLOTET, R.
Cinética de la Caramelización en Soluciones Azucaradas Simples,
Alimentaria, Enero-Febrero 1995, No. 35.

IBARZ, A. y NAVÉS J.
Efecto de la Temperatura y Contenido de Sólidos Solubles Sbre la Cinética de
Pardeamiento No Enzimático de Zumos Clarificados de Manzana,
Food Science and Technology International, 1995, No. 1

GARZA, S. y otros,
Evolución del color, azúcares y HMF en el Tratamiento Térmico de Zumo de Manzana,
Food Science and Technology International, 1996, No. 2

KÖSEOGLU, S. S., LAWHON, J.T. LUSAS, E. W.,
Vegetable Juices Produced with Membrane Technology,
Food Technology, enero de 199, p.p. 125-127.

ALVAREZ Ballesteros J. A. y QUINTANA Samperio, M. A.,
Ultrafiltración de suero: Variables físicas del proceso,
Alimentaria, enero-febrero 1989, p.p. 19

ROMERO Estevez, Maria del Carmen,
Aplicación del proceso de ultrafiltración a la fabricación de yogur,
Alimentaria, abril de 1988, p.p. 33-45

BOLIN, H. R., HUXSOLL, C. C., JACKSON, R. y NG K. C.,
Effect of Osmotic Agents and Concentration on Fruit Quality,
Journal of Food Science, vol. 48(1983), p.p. 202-205

PINO, J., CASTRO, D., RONCAL, E., ROSADO, A.
Componentes Volátiles de la Piña: Metodo para su analisis en relación con cambios
debidos a la deshidratación osmótica,
Alimentaria, diciembre de 1995, p.p. 61-63

MERCADO Silva, E. y VIDAL Brotons, D.,
Predicción de la actividad de agua a través de la ecuación de GAB modificada durante el
secado osmótico con diferentes soluciones osmóticas,
Tecnol. Aliment. México, vol. 28, 1993, p.p. 5-7

Internet

<http://osmonics.com>

<http://thor.stibo.com>

<http://kochmembrane.com>

<http://www.millipore.com>