



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

EFFECTO DE CAMBIOS ESTRUCTURALES DE LA
PECTINA EN SOLUCIÓN SOBRE LA RESISTENCIA
AL FLUX EN MEMBRANAS DE
ULTRAFILTRACIÓN.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

BIOINGENIERIA ALIMENTOS

PRESENTA:

ANTONIO HIDALGO MILLÁN



TUTOR:
Dr. EDMUNDO BRITO DE LA FUENTE

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Jaime Vernon Carter

Secretario: Dr. Rafael Herrera Nájera

Vocal: Dr. Enrique Galindo Fentanes

1^{er}. Suplente: Dr. Gabriel Ascanio Gasca

2^{do}. Suplente: Dr. Luis Medina Torres

Lugar donde se realizó la tesis:

Facultad de Química, UNAM México.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Edmundo Brito De La Fuente

DEDICO ESTA TESIS

A Dios.

A toda mi familia

Mi mamá, Graciela Millán, por ser mi más grande guía en el camino de la vida y por quererme y consentirme como solamente tu sabes hacerlo, gracias mamá.

Mis hermanos: Miguel Hidalgo Millán, Lilia Hidalgo Millán y Agustín Hidalgo Millán.

Por todo el cariño y comprensión que siempre me han brindado y por todo su apoyo para la realización de esta nueva meta en mi vida. Porque si Dios me hubiera dado a escoger hermanos definitivamente me quedo con ustedes.

De todo corazón mil gracias.

Antonio

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi más sincero agradecimiento a mi asesor y guía el Dr. Edmundo Brito De La Fuente, por su apoyo, ideas, paciencia y comprensión en la elaboración de esta tesis.

A mis sinodales, Dr. Jaime Vernon Carter, Dr. Rafael Herrera Nájera, Dr. Enrique Galindo Fentanes, Dr. Gabriel Ascanio Gasca y al Dr. Luis Medina Torres por sus valiosos comentarios y sugerencias en la elaboración de este trabajo de tesis.

A mis compañeros y amigos por todos esos grandes momentos que vivimos durante la convivencia en el laboratorio de reología y alimentos de la facultad, gracias Francia, Verónica, Mariana, Paty, Alonso, Fernando, Cecilia, Elizabeth y Talía.

Al departamento de Alimentos y Biotecnología de la Facultad de Química, por todas las facilidades brindadas para la elaboración de esta tesis de maestría.

A mi amigo Julio Alejandro, que aunque ahora estemos lejos, te agradezco por todos y cada uno de los momentos compartidos en la facultad. Debo decirte que siempre serás mi amigo y espero que siempre seas feliz.

A mis amigos Luis Medina y María Del Carmen, por su amistad y cariño, por los increíbles momentos y por todo aquello que se me puede olvidar en este momento. Gracias.

INDICE

TEMA	Página
ÍNDICE GENERAL	i
Lista de figuras	iii
Lista de tablas	vi
Lista de símbolos	viii
ABSTRACT	I
RESUMEN	1
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN	3
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES	9
II.1 Ultrafiltración	10
II.1.1 Configuración de las membranas de ultrafiltración	13
II.1.2 Aspectos teóricos	16
II.1.3 Aplicaciones	20
II.1.4 Efecto de cambios en la estructura de los componentes en solución sobre la resistencia al flux de membranas de ultrafiltración	24
II.2 Pectina	25
II.2.1 Producción de las pectinas	27
II.2.2 Solubilidad y reología de las soluciones de pectina	28
II.2.3 Aplicaciones de las pectinas	29
II.2.4 Propiedades reológicas de la pectina	30
II.2.5 Ultrafiltración de soluciones de pectina	31
CAPITULO III. OBJETIVOS	34
CAPITULO IV. MATERIALES Y METODOS	35
IV.1 Preparación de soluciones de pectina	35
IV.2 Descripción visual	36
IV.3 Determinaciones reológicas	38
IV.4 Experimentos de ultrafiltración	40
IV.4.1 Lavado y uso de la membrana	42

CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIONES	43
V.1 Análisis visual	43
V.1.1 Características visuales de la pectina en solución: Efecto de KCl, isopropanol y concentración de pectina	43
V.2 Reología de cizalla simple de las soluciones de pectina	50
V.2.1 Efecto de la concentración de pectina en la viscosidad de las soluciones	50
V.2.2 Efecto sobre la viscosidad al adicionar KCl a las soluciones de pectina	56
V.2.3 Efecto sobre la viscosidad al adicionar isopropanol en las soluciones de pectina	58
V.3 Ultrafiltración de las soluciones de pectina	60
V.3.1 Condiciones de operación	60
V.3.2 Efecto de la concentración de pectina sobre el flux en el proceso de ultrafiltración	62
V.3.3 Efecto de la velocidad axial sobre el flux de permeado para soluciones de pectina	66
V.3.4 Efecto de la concentración de pectina en el proceso de ultrafiltración de soluciones, de acuerdo al modelo de polarización	70
V.3.5 Efecto del KCl sobre el flux en ultrafiltración de soluciones de pectina	73
V.3.6 Efecto del isopropanol sobre el flux en ultrafiltración de soluciones de pectina	78
V.3.7 Efecto combinado de KCl e isopropanol en la ultrafiltración de soluciones de pectina	81
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES	86
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	89
APENDICE A	96
APENDICE B	98

LISTA DE FIGURAS

Figura	Titulo	Página
II-1	Esquema del proceso de ultrafiltración (Humphery y Keller, 1990).	10
II-2	Modos de operación en los sistemas de ultrafiltración: a) filtración de flujo tangencial y b) filtración de extremo cerrado o pistón (Belfort y col., 1994).	13
II-3	Representación esquemática de una membrana en espiral.	14
II-4	Representación esquemática de una membrana tubular.	14
II-5	Representación esquemática de una membrana de fibras huecas	15
II-6	Representación esquemática de una membrana de placa y marco.	15
II-7	Fenómenos implicados en la disminución del flux en membranas de UF (Belfort y col., 1994).	22
II-8	Apariencias de la capa de polarización de gelatina inducidas por la adición de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y etanol (Elysee-Collen y Lencki, 1997 a).	25
II-9	Sección de una molécula de pectina de bajo metoxilo.	26
II-10	Sección de una molécula de pectina de bajo metoxilo amidada.	27
IV-1	Criterios considerados para la descripción visual de las soluciones. a) ligeramente viscosa, b) muy viscosa, c) gel opaco y agregación incipiente de pectina, e) agregación de pectina, f) precipitación.	37
IV-2	Resultados de viscosidad. Pruebas realizadas en el reómetro rotacional Haake en el rango de velocidades de 1 a 250 s^{-1} .	39

IV-3	Sistema de ultrafiltración tangencial (Amicon, Bioseparations, Millipore, Mod. Pellicon XL Biomax 10).	41
V-1	Criterios de descripción de cambios visuales en soluciones de pectina, inducidos por KCl e isopropanol.	44
V-2	Reología de soluciones de pectina a diferentes concentraciones, en ausencia de KCl e isopropanol.	51
V-3	Reología de soluciones de pectina a diferentes concentraciones, en ausencia de KCl e isopropanol.	52
V-4 a y b	Datos de viscosidad de soluciones de pectina al 5 % y 6 % respectivamente, ajustadas con el modelo de Cross.	54
V-5	Reología de soluciones de pectina 1.25 % con KCl a diferentes concentraciones.	57
V-6	Reología de soluciones de pectina 1.0 % con isopropanol a diferentes concentraciones v/v.	59
V-7	Evolución del volumen de permeado en función del tiempo al que se sometieron las soluciones de pectina de diferentes concentraciones, en el sistema de fibras huecas en el proceso de ultrafiltración.	61
V-8	Efecto de la concentración de pectina en el rendimiento obtenido (flux) durante el proceso de UF, en el equipo de fibras huecas.	63
V-9	Efecto de la concentración de pectina en el rendimiento obtenido (flux) durante el proceso de UF, en el equipo de un solo canal.	64
V-10	Efecto de la velocidad axial sobre el flux de permeado en las soluciones de pectina. Equipo de fibras huecas. Las líneas continuas representan el ajuste con una regresión lineal.	67
V-11	Efecto de la velocidad axial sobre el flux de permeado en las soluciones de pectina. Equipo de un solo canal. Las líneas continuas representan el ajuste con una regresión	67

	lineal.	
V-12	Representación del modelo de polarización para el módulo de fibras huecas para soluciones de pectina.	70
V-13	Representación del modelo de polarización para el módulo de un solo canal para soluciones de pectina.	71
V-14	Curvas típicas de (t/V_P) contra V_p obtenidas de la ultrafiltración de soluciones de pectina con el equipo de un solo canal.	74
V-15	Flux de soluciones de pectina tratadas con KCl a) Soluciones 0.5 % p/v, b) Soluciones 1.0 % p/v. Membrana de un solo canal.	77
V-16	Flux de soluciones de pectina tratadas con isopropanol. Membrana de un solo canal.	79
V-17	Flux de soluciones de pectina afectadas por la presencia de KCl e Isopropanol, a) pectina 0.5 %; b) pectina 0.75 %. Membrana de un solo canal.	83

LISTA DE TABLAS

Tabla	Título	Página
II-1	Comparación de las diferentes configuraciones de módulos de membranas comerciales (Zeman y Sydney, 1996)	16
II-2	Aplicaciones de la ultrafiltración a diversas industrias (Eykamp and Oteen, 1998).	21
V-1	Descripción visual y de viscosidad de las diferentes soluciones de pectina estudiadas en este trabajo.	45
V-2	Valores de las constantes obtenidas utilizando el modelo de Cross para las soluciones de pectina.	55
V-3	Datos de la regresión lineal para diferentes velocidades axiales en las soluciones de pectina.	68
V-4	Datos obtenidos de la regresión lineal realizada a los valores de la figura V-14 para diferentes concentraciones de pectina	75
V-5	Resistencia específica de la membrana y flux obtenido durante la ultrafiltración de soluciones de pectina conteniendo KCl.	76
V-6	Resistencia específica de la membrana y flux obtenido durante la ultrafiltración de soluciones de pectina conteniendo isopropanol.	80
V-7	Resistencia específica de la membrana y flux obtenidos durante la ultrafiltración de soluciones de pectina conteniendo KCl e isopropanol	82
V-8	Comparación de fluxes reportados para la ultrafiltración de diversos sistemas viscosos con los obtenidos para este trabajo.	85

LISTA DE SIMBOLOS

v	Velocidad de filtración del líquido (m/s)
κ	Permeabilidad de la membrana (m^2)
$\bullet P$	Caída de presión transmembrana (N/m^2 , kPa)
λ	Profundidad del lecho filtrante (m)
η ó μ	Viscosidad del fluido (Pa.s)
η_o	Viscosidad inicial para su estimación con el modelo de Cross
V	Volumen de filtrado (m^3)
A	Área de filtración (m^2)
T	Tiempo (s, hr)
R	Resistencia total a la filtración (m^2)
R_{cp}	Resistencia de la capa de polarización (m^2)
R_m	Resistencia de la membrana (m^2)
r_{cp}	Resistencia específica de la capa de polarización ($Kg.m$) ⁻¹
δ	Espesor de la capa de polarización (m)
C_b	Concentración másica ($Kg.m^{-3}$)
C_{cp}	Concentración en la capa de polarización ($Kg.m^{-3}$)
α_p	Resistencia específica de la membrana ($Kg.m$) ⁻¹
FDI	Índice de disminución del flux ($Kg.m^{-1}$)
J_w	Flux del agua pura ($l/m^2.h$)
V_p	Volumen de permeado (m^3 , l, ml)
J_v	Flux volumétrico ($l/m^2.h$)
BSA	Albumina de suero bovino
KCl	Cloruro de potasio
p/v_{H_2O}	Peso/volumen (referid al volumen de agua)
v/v	Volumen/volumen
UF	Ultrafiltración

RESUMEN

La ultrafiltración es una operación unitaria importante, la cual se basa en la diferencia de tamaños para la separación de las macromoléculas. Este proceso se ve fuertemente afectado por la formación de una capa de soluto sobre la superficie de la membrana, lo cual provoca una disminución importante en el flux y el rendimiento del proceso. Una estrategia utilizada recientemente para reducir este fenómeno, consiste en inducir cambios en la estructura de los componentes de la solución a procesar, para mejorar el rendimiento del proceso de ultrafiltración.

En base a lo anterior, en este trabajo se seleccionó como sistema de estudio a la pectina, un polisacárido de gran importancia comercial, para estudiar el efecto que produce una sal (KCl) y un solvente (isopropanol), en el comportamiento de la molécula en solución, así como su relación, con la resistencia al flux en la membrana durante el proceso de ultrafiltración. El sistema de ultrafiltración utilizado fue un sistema de flujo tangencial con dos geometrías de membranas diferentes, y los cambios inducidos por estos compuestos fueron evaluados por a) Análisis visual, b) Reometría de cizalla simple y c) La resistencia al flux en la membrana durante el proceso de ultrafiltración.

El análisis visual permitió distinguir un total de 6 diferentes aspectos físicos de las soluciones de pectina tratadas con KCl y/o isopropanol. Se procesaron por UF, aquellas soluciones que no formaron un gel y en las que la pectina no precipitó.

Cuando se procesaron las soluciones de pectina, el flux de las membranas disminuyó rápidamente, estabilizándose en valores bajos y se obtuvieron valores muy altos de resistencia específica de la membrana (α_p). La presencia de KCl en la solución, produjo dos efectos, el primero fue la disminución de la viscosidad de las soluciones y el segundo, el aumento en la resistencia específica de la membrana, lo que originó una disminución en el flux de las soluciones. Para las soluciones pre-tratadas con isopropanol, la viscosidad de las soluciones modificó

su comportamiento, al pasar de una solución Newtoniana a una solución no-Newtoniana. La resistencia específica de la membrana pasó a ser menor cuando se incrementaba la concentración de alcohol en la solución. Un comportamiento similar fue observado para soluciones tratadas con ambos (KCl e isopropanol); la resistencia específica de la membrana experimentó cambios muy variados, pero siempre se mantuvo la tendencia a la no disminución del flux en el proceso de ultrafiltración.

Los resultados obtenidos en este trabajo, sugieren que la ultrafiltración es una operación unitaria atractiva para la concentración de la pectina en solución, pero es importante comentar que los pretratamientos aquí descritos no son una manera eficaz para aumentar el rendimiento en la ultrafiltración, de este tipo de soluciones, ya que, con estos tratamientos, no se logró aumentar el flux en el proceso de ultrafiltración de las soluciones de pectina.

CAPÍTULO I.

INTRODUCCIÓN

La filtración esta definida como un proceso de separación de dos o más componentes de un fluido, basado principalmente en la diferencia de tamaño de partículas. La ultrafiltración utiliza este mismo principio, por lo cual se puede decir que la ultrafiltración es una filtración con algunas variantes en su operación. Por otra parte, las cada vez más exigentes normas de impacto ambiental en los procesos industriales actuales, han llevado a la investigación y desarrollo de nuevos procesos biológicos cada vez más limpios y que cumplan con las normas actualmente establecidas. En este sentido, los procesos de separación mediante una membrana semipermeable como en la ultrafiltración (UF), han sido considerados como una alternativa real y con un alto grado de desarrollo en una amplia variedad de separaciones biotecnológicas (Flaschel y col., 1983; Parvatiyar, 1998; Agashichev y Falalejev, 2000). Esto gracias a sus moderadas condiciones de operación (temperatura y presión bajas) y en general por su bajo consumo de energía (aunque como veremos más adelante este factor depende mucho de la geometría de las membranas). Uno de los factores más importantes es el hecho de que la UF no somete a la solución a un cambio de fase, como en el caso de la evaporación. Sin embargo, en la UF se llegan a tener otros problemas como son la disminución en el flux de las membranas, resultando en una disminución muy importante y costosa en el rendimiento del proceso (Belfort y col., 1994; Curcio y col, 2001). Bacchin y col., (2002) atribuyen este fenómeno a dos causas principales: la primera es la adsorción de macromoléculas, la cual esta asociada con una interacción específica entre las macromoléculas y la membrana polimérica sobre la superficie y en el interior de los poros de la membrana y, la segunda (y más estudiada) es la llamada polarización de la concentración, la cual se refiere a la acumulación de macromoléculas en la superficie de la membrana, llegando a formar una torta en la misma y lo cual ocasiona una resistencia adicional al paso del fluido a través de la membrana.

Muchos autores han reportado una diversa variedad de estrategias para lograr disminuir este par de fenómenos presentes en el proceso de ultrafiltración. Entre las principales estrategias se puede mencionar a las tres principales (Perry y col., 1992; Belfort y col., 1994):

1) La optimización de las condiciones hidrodinámicas del proceso, 2) La modificación en el diseño de los módulos de la membrana (en ambos casos, con el propósito de lograr un mayor grado de turbulencia e incrementar en gran medida el coeficiente de transferencia de masa) y 3) El desarrollo de nuevas y mejores membranas, mejorando la distribución y el tamaño de los poros, disminuyendo la cantidad de poros que permitan un paso de partículas de tamaño mayor al deseado, o bien creando membranas hidrofílicas para minimizar el efecto de la interacción con las soluciones acuosas. Recientemente, en la literatura se ha propuesto una estrategia diferente, la cual consiste en alterar la estructura de los componentes de la solución en estudio, mediante pretratamientos, con el objetivo de disminuir al máximo el fenómeno de polarización y adsorción en la superficie de la membrana. Esta estrategia ha sido estudiada recientemente en diferentes métodos de separación con membranas. Tal es el caso de la microfiltración de jugo de manzana (Rield y Lencki, 1998a), soluciones de proteínas como la gelatina (Elysee-Collen y Lencki, 1996b), ovoalbumina (Elysee-Collen y Lencki, 1997c), BSA (Elysee-Collen y Lencki, 1999), soluciones de xantana (Balderas). Con esta estrategia se logró relacionar patrones coloidales de agregación con la resistencia al flux de la película formada en la superficie de la membrana, logrando aumentar hasta en 2 órdenes de magnitud el flux en la membrana. Estos resultados sentaron las bases para seleccionar, de una manera racional, los pretratamientos más adecuados (fuerza iónica y solventes) para el procesamiento de estos productos. Sin embargo, y esto es de suma importancia, los resultados de éstos estudios no pueden ser extrapolados a otros sistemas macromoleculares, debido a la falta de teorías que expliquen la dependencia de estructuras coloidales a variables como fuerza iónica y reacción con solventes, así como tampoco se han establecido teorías que expliquen la dependencia de dichas estructuras a modelos de predicción de flux.

Además, los estudios antes mencionados (a excepción de la goma xantana), se han llevado a cabo en sistemas que presentan un comportamiento reológico de tipo Newtoniano, lo cual a su vez no puede ser utilizado como un patrón para sistemas, en los cuales, el comportamiento reológico tenga características complejas o de tipo no-Newtoniano, por lo cual se deben presentar problemas y fenómenos diferentes en el proceso de UF. A su vez, la goma xantana presenta características y formas estructurales diferentes a la que puede presentar la pectina, por lo cual, es necesario realizar un estudio y poder determinar un patrón de comportamiento de las soluciones de pectina, al ser sometidas a los tratamientos aquí propuestos.

La pectina es un polisacárido de unidades de ácido galacturónico presente en las plantas superiores (Gulfi y col., 2004; Cho y col., 2003; Sulaiman y col., 2001; Arslan y Kar, 1998). Las pectinas son importantes por su enorme poder gelante en concentraciones inferiores al 1 % en peso. Las pectinas pueden provocar la gelación de jugos de frutas, formando jaleas (Sulaiman y col., 2001; Leroux y col., 2003; Kuuva y col., 2003; entre otros). Esta acción, junto a su capacidad para actuar como agentes emulsionantes, ha dado lugar a la producción comercial en gran escala. La pectina se obtiene a partir de productos vegetales o alimentos de bajo costo, como la cáscara de cítricos y de manzanas y de la pulpa de remolacha.

En este trabajo se seleccionó a la pectina como sistema de estudio, para determinar el efecto ocasionado sobre la resistencia al flux de membrana, derivado de ocasionar cambios estructurales sobre la macromolécula de pectina en solución, y como consecuencia, en el rendimiento sobre el proceso de ultrafiltración. Estos cambios fueron inducidos utilizando KCl e isopropanol, el primero por ser muy económico y el segundo, debido a que es el empleado en la precipitación y obtención de la pectina. Estos cambios se identificaron mediante observación visual y reometría de cizalla simple.

Al agregar KCl y/o isopropanol a las soluciones de pectina, se identificaron 6 estados de soluciones de pectina con características físicas diferentes, las cuales fueron descritas en términos de opacidad, apariencia de gel y presencia de precipitados. Las soluciones pretratadas con KCl o isopropanol presentaron características físicas de líquidos poco viscosos a geles opacos.

Por otra parte, cuando se adicionó KCl a las soluciones de pectina, se observó una disminución en la viscosidad de las soluciones, pero un incremento en la resistencia específica de la membrana. En todos los casos se observó una disminución de la viscosidad pero un decremento en el flux del proceso de UF de las soluciones. Cuando se adicionó isopropanol a las soluciones de pectina, se observó un cambio en la reología de las soluciones, al pasar de ser una solución Newtoniana a una no Newtoniana (lo anterior a bajas concentraciones de pectina) y dando como resultado geles a bajas concentraciones de pectina, con un alto incremento en la resistencia específica de la membrana y un taponamiento de la misma en un corto período de tiempo. Por lo anterior, el flux obtenido en la UF de las soluciones de pectina, resultó afectado de manera negativa. Obteniendo valores más bajos para la UF de soluciones de pectina pretratadas con KCl.

Cuando se combinaron KCl e isopropanol en la solución, se identificaron los 6 estados de soluciones de pectina con características físicas diferentes. También se observó un decremento en el flux de la membrana y un aumento en la resistencia específica de la membrana (α_p). Estos cambios en el rendimiento del proceso sugieren un efecto contrario al esperado en la UF de soluciones de pectina con el pretratamiento aquí estudiado.

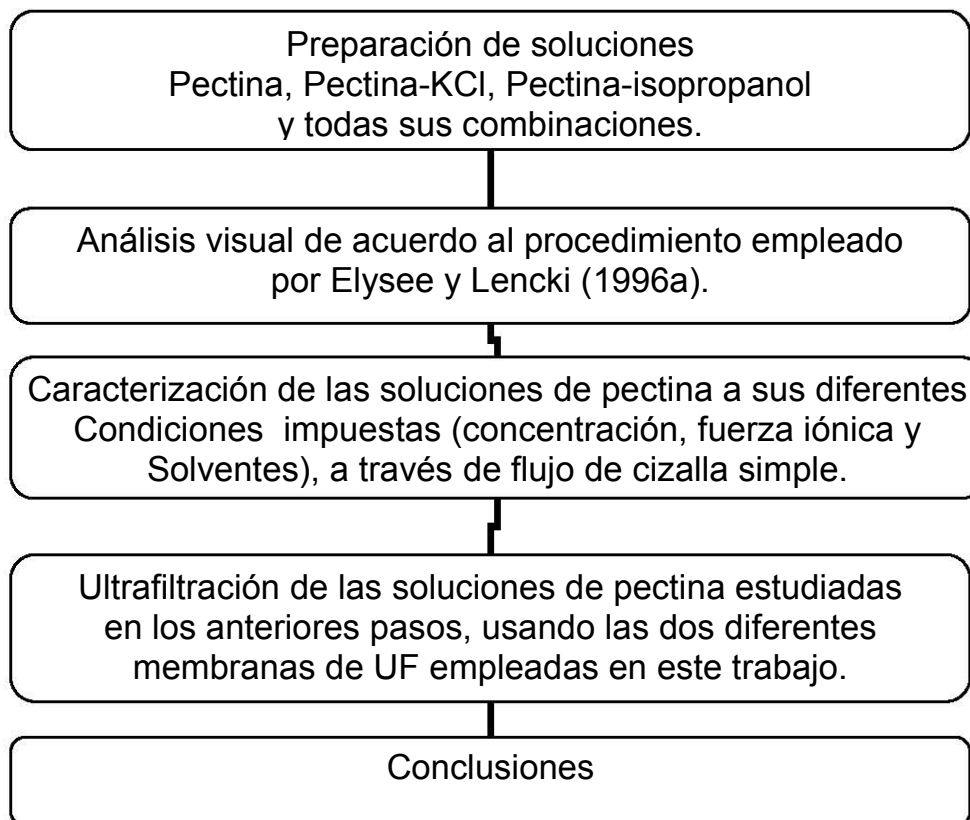
Los resultados de este trabajo al igual que el obtenido por Cho y col., 2003, muestran que la ultrafiltración es una operación unitaria atractiva para utilizarse en el proceso de la producción de pectina, ya que aumentaría la concentración de la solución y disminuiría el costo de recuperación de isopropanol. Lo anterior

debido a que se necesitaría menor cantidad del solvente, para obtener el producto precipitado, lo que repercute en la disminución del costo del proceso.

Finalmente, para entender el desarrollo de este trabajo, cabe destacar su estructura, la cual ha sido constituida en 6 capítulos. En este capítulo se pretende introducir al lector con lo que es el proceso de UF y los problemas que se presentan y que se pretenden resolver. En el segundo capítulo se presenta una compilación general de tipo bibliográfico, referente al tema de estudio, el cual comienza con lo que es la ultrafiltración, sus características, las principales configuraciones de membranas, sus aplicaciones más importantes, para continuar con la descripción de la pectina, sus principales características, usos y aplicaciones, y se concluye con una revisión a los diferentes estudios, que en materia de UF se han realizado con soluciones de pectina. En el tercer capítulo se describe el objetivo general a resolver en este trabajo, así como los objetivos específicos que son abordados en el mismo. En el capítulo 4 se describen los materiales y métodos empleados en el desarrollo de la investigación, el desarrollo de las técnicas, el tipo de equipos empleados, la forma de elaboración de las soluciones, así como también los rangos de operación de los equipos para la obtención de los datos reológicos y los datos de UF. En el quinto capítulo, se muestran los resultados y la discusión generada a partir de los experimentos realizados, empezando con un análisis visual de las soluciones de pectina. Se realizaron posteriormente, pruebas de reometría de cizalla simple, para determinar la viscosidad de las diferentes soluciones de pectina y todas sus combinaciones (solamente para soluciones que presentan un estado líquido), los efectos resultantes y la interpretación de los mismos, para terminar con la ultrafiltración de las soluciones de pectina y la respuesta que presentan a la perturbación con fuerza iónica, solventes y la combinación de ambos. En el sexto capítulo se presentan las conclusiones, incluyendo un análisis de lo que se hizo, lo que se obtuvo y lo que se sugiere falta por hacer para obtener resultados que sean de utilidad en la industria que emplea a la UF como una operación unitaria en su proceso. Después de estos capítulos, se presenta la bibliografía empleada en este

trabajo y al final se encuentra el apéndice generado con los datos de flux de agua pura en el proceso de UF.

Estrategia planteada en este trabajo de investigación.



CAPÍTULO II.

ANTECEDENTES

En años recientes, la ingeniería y los intereses comerciales han provocado un desarrollo de nuevas tecnologías en los cuales el ahorro de energía y el cuidado del medio ambiente juegan un papel primordial en el desarrollo de los procesos (Parvatiyar, 1998; Agashichev y Falalejev, 2000). Es aquí donde los procesos biotecnológicos elegidos dependen de las operaciones de bioseparación involucradas, de tal manera que la correcta elección de las operaciones tiene un gran impacto en el éxito del proceso empleado. Así mismo, la recuperación de productos biológicos provenientes del bioreactor requiere de una gran cantidad de operaciones unitarias de separación, que satisfagan los requerimientos específicos de los sistemas biológicos involucrados (Flaschel y col., 1983; Tejeda y col., 1995). El principal método usado para la recuperación de productos biológicos de licores de fermentación es la precipitación con solventes orgánicos polares, los cuales son totalmente miscibles con agua. Los solventes comúnmente usados son los alcoholes de bajo peso molecular (tales como, metanol, etanol, isopropanol y acetona). En este caso, los solventes ayudan a disminuir la solubilidad del producto, permitiendo la separación de fases, contribuyendo de este modo a la remoción de componentes de mediano y bajo peso molecular de los productos de fermentación. A pesar de esto, el proceso implica altos costos de operación dado la gran cantidad de solvente que se utiliza y la gran cantidad de energía que se requiere para la destilación del alcohol, para su posterior reutilización (Sutherland, 1990; Cho y col. 2003). Para estos casos, los procesos de separación a través de membranas, tales como la ultrafiltración, representan una alternativa interesante, esto debido a la poca energía que consumen y al hecho de operar a condiciones de presión y temperatura moderadas. Estos factores son particularmente importantes, cuando se procesan materiales complejos y lábiles (Cheryan, 1997; Perry y col., 1992).

II.1 Ultrafiltración

La ultrafiltración es un proceso de separación mediante membranas, que separa los componentes de una solución, mediante la aplicación de un diferencial de presión que actúa como la fuerza motriz para llevar a cabo la separación (Figura II-1). Esto permite concentrar, purificar o fraccionar solutos de alto peso molecular sin que ocurra ningún cambio de fase en el proceso. La separación es llevada a cabo en base al tamaño y la forma de la molécula. Durante el proceso, el disolvente y las especies pequeñas de solutos son forzadas a pasar a través de la membrana y esto es llamado permeado o filtrado, en tanto que las especies más grandes de soluto (que no logran pasar a través de la membrana) se recuperan como un concentrado o retenido (Perry y col., 1992; Porter, 1972; Humphery y Keller, 1990).

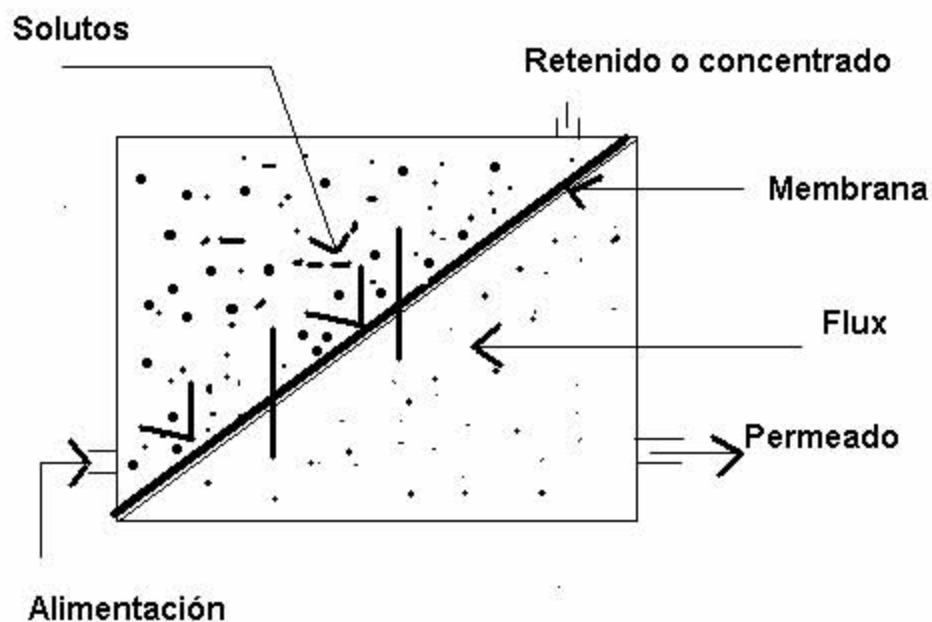


Figura II-1 Esquema del proceso de ultrafiltración (Humphery y Keller, 1990)

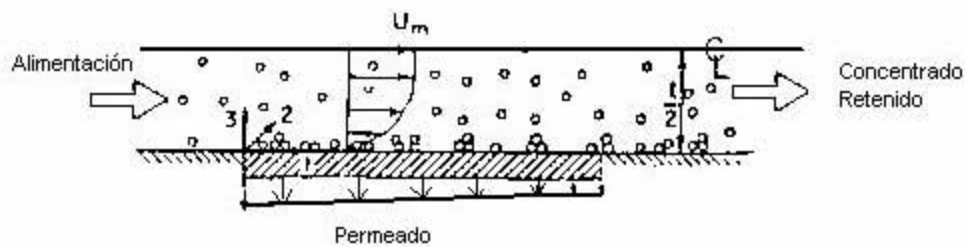
Las principales características en el proceso de ultrafiltración son (Gill y col., 1988; Humphery y Keller, 1990; Tejeda y col., 1995; Cheryan, 1997; Perry y col., 1992):

- a) El tamaño de poro de las membranas características en el proceso de ultrafiltración, tienen un rango de operación entre 10 y 1000 Å y el peso molecular de las especies que pueden retener están en un rango entre 300 a 500 000 Daltons. Especies rechazadas típicamente incluyen: azúcares, biomoléculas, polímeros y partículas coloidales.
- b) La mayoría de las membranas de UF se caracterizan por su peso molecular de corte (MWCO, o, *nominal molecular weight cut-off*), el cual es definido usualmente como las especies de peso molecular más pequeño, para las cuales las membranas tienen más del 90 % de rechazo. Esto es derivado de una prueba que determina el perfil de coeficiente de rechazo de una membrana a solutos de pesos moleculares promedio conocidos.
- c) La fuerza motriz para la UF es un diferencial de presión, el cual opera en un rango entre 2×10^5 a 10×10^5 Pascales (Pa) aunque en algunos casos se han manejado presiones de hasta 25 a 30×10^5 Pa.
- d) Las membranas de ultrafiltración más utilizadas, son fabricadas en su mayoría mediante el proceso de inversión de fases. Los tipos de polímeros utilizados están incrementándose, pero las membranas más comunes están fabricadas con polisulfona, acetato de celulosa, poliamidas y varios fluoropolímeros.
- e) En general, la ultrafiltración emplea membranas microporosas asimétricas o anisotrópicas. Las membranas anisotrópicas son las más utilizadas en UF dado a que las membranas microporosas convencionales tienen una estructura tortuosa que provoca una retención irreversible de partículas dentro de su estructura, lo cual repercute en su limpieza y dificulta su posterior reutilización. La estructura asimétrica, la cual es responsable de los

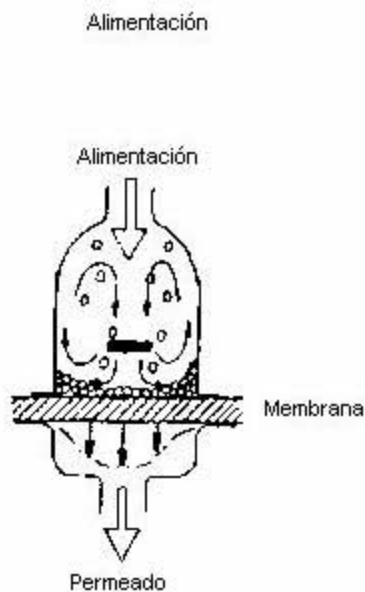
altos fluxes, está compuesta de un cuerpo delgado, una capa densa y una subestructura porosa.

El número creciente de aplicaciones de la ultrafiltración y de otros procesos de separación mediante membranas, tales como microfiltración u osmosis inversa, han requerido de el diseño de diversos módulos de membranas. El gran intervalo de alternativas diseñadas, ha surgido de la optimización entre una combinación de razones económicas y operacionales. El principal requerimiento de un módulo de membrana, es mantener la suficiente caída de presión a través de la membrana, de tal manera que se obtenga la selectividad y el flux de permeación más cercano al óptimo deseado, siendo la transferencia de masa, uno de los aspectos críticos del equipo (Belfort y col., 1994; Zeman y Sydney, 1996; Parvatiyar, 1998).

Para obtener altas velocidades de transferencia de masa, es necesario tener altas velocidades tangenciales (velocidades de corte) y/o turbulencia en la cercanía inmediata de la membrana. Esto se logra utilizando la UF de flujo cruzado o flujo transversal, mediante el cual, el flujo de alimentación es paralelo a la membrana y perpendicular al flujo de filtrado, como se muestra en la figura II-2a. El diseño de tales sistemas de flujo tangencial es inherentemente más complejo que el de los equipos que operan bajo flujo pistón (Fig. II-2b) ya que dichos sistemas requieren la consideración de 3 diferentes corrientes de proceso: la solución de alimentación, el permeado y el concentrado o retenido. Los sistemas de flujo pistón solo cuentan con una corriente de permeado y una de alimentación, cada una de ellas con la misma velocidad de flujo másica. Los sistemas a gran escala emplean la geometría de flujo tangencial (Humphery y Keller, 1990; Belfort y col., 1994; Tejeda y col., 1995; Cheyran, 1997).



a. Alimentación de flujo cruzado o tangencial



b. Alimentación de extremo cerrado o pistón

Figura II-2 Modos de operación en los sistemas de ultrafiltración: a) filtración de flujo tangencial y b) filtración de extremo cerrado o pistón (Belfort y col., 1994).

II.1.1 Configuración de las membranas de ultrafiltración

Los módulos de membranas disponibles comercialmente pueden ser clasificados en cuatro tipos diferentes, los cuales resultan ser los más comunes: hoja plana (marco y placa), hoja en espiral, tubular y fibras huecas.

- a) Membranas en espiral (Figura II-3). Consisten en varias capas de membranas planas, materiales de soporte y un espaciador o tubo colector de permeado. El flujo alimentado pasa por la superficie de la membrana. El permeado fluye por la superficie hacia el tubo central, donde será colectado.

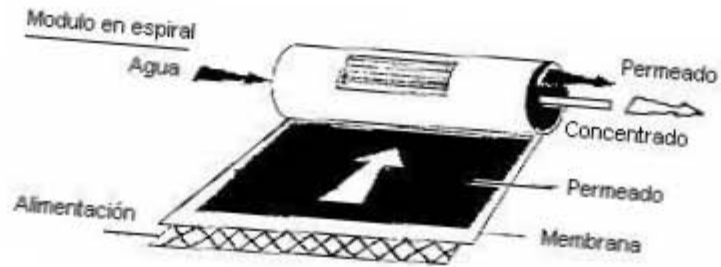


Figura II-3 Representación esquemática de una membrana en espiral.

- b) Membranas tubulares (Figura II-4). Varias cámaras son encasadas y colocadas en el interior de la membrana. Conforme el flujo es bombeado hacia el centro del tubo, el permeado pasa a través de la membrana y el concentrado se queda en las cámaras. El diseño es capaz de manejar altos valores de concentrado y fluidos viscosos sin tener acumulaciones y la membrana es fácil de limpiar.

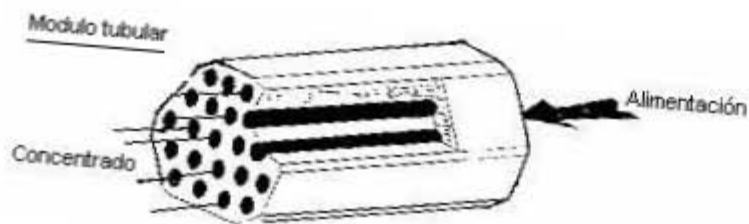


Figura II-4 Representación esquemática de una membrana tubular.

- c) Membranas de fibras huecas (Figura II-5). Es un tubo que contiene a lo largo cientos de fibras pequeñas. En el centro de las fibras es por donde fluye el fluido de alimentación y en el exterior de estas fibras es colectado el permeado. Debido al diseño de este tipo de membranas, se puede dar el caso que se revienten las fibras a altas presiones de operación.

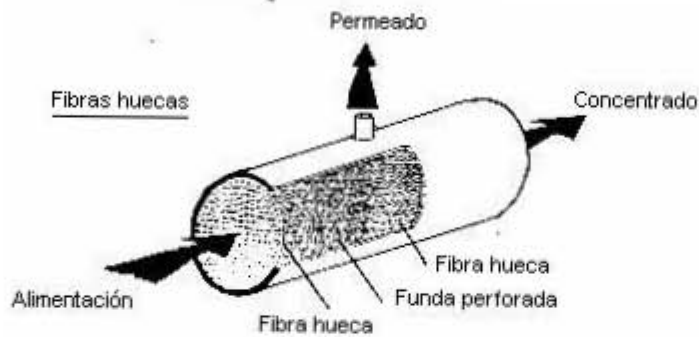


Figura II-5 Representación esquemática de una membrana de fibras huecas.

- d) Membranas de placa y marco (Figura II-6). Este sistema consiste en hojas de membranas planas colocadas en un marco, alternadas con soportes de placas porosas. Una de las ventajas de este sistema es que si una membrana falla o ya no funciona, solo la dañada se reemplaza.

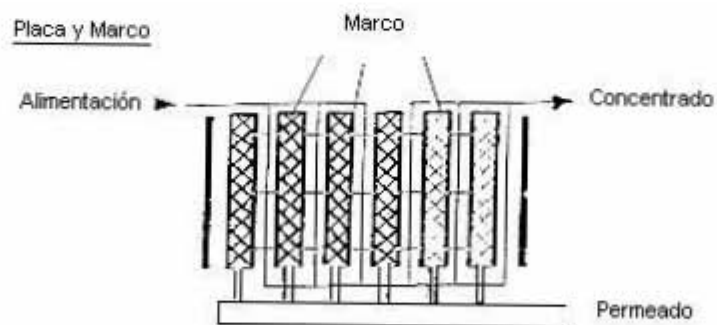


Figura II-6 Representación esquemática de una membrana de placa y marco.

Las principales características de las membranas citadas anteriormente se presentan en la Tabla II-1.

TABLA II-1. Comparación de las diferentes configuraciones de módulos de membranas comerciales (Zeman y Sydney, 1996).

Configuración del módulo	Tubular	Fibras huecas	Marco y placa	Módulo en espiral
Costo/área	Alto	Bajo	Alto	Bajo
Costo en el reemplazo de la membrana	Alto	Moderado	Bajo	Moderado/bajo
Flux (GSFD)	Bueno	Malo/pobre	Excelente/bueno	Bueno
Densidad de empaque (m ² /m ³)	Pobre 60	Excelente 1200	Bueno/malo 300	Bueno 600
Volumen tratado	Alto	Bajo	Moderado	Moderado
Consumo de energía	Alto	Bajo	Moderado	Moderado
Formación de la capa de polarización	Baja	Alto	Moderado	Muy alta
Canal (cm)	1.0-2.5	0.02-0.25	0.03-0.25	0.03-0.1
Facilidad de limpieza	Excelente	Moderada	Buena	Pobre/moderada

II.1.2 Aspectos teóricos

En sistemas de ultrafiltración como los empleados en este trabajo, la resistencia específica de la capa de polarización se obtiene aplicando la teoría de la filtración convencional. La filtración convencional puede ser definida como la separación de los sólidos de un líquido, haciendo pasar una suspensión a través de un medio permeable que retiene los sólidos, utilizando un gradiente de presión. Esta teoría se deriva de los estudios de mecánica de fluidos en medios porosos y fue formulada en 1856 por el geólogo francés D'arcy (Tejeda y col., 1995).

La ecuación de D'arcy es:

$$v = \frac{k\Delta P}{\lambda\mu} \quad (\text{II-1})$$

donde:

v : Velocidad de filtración del líquido.

κ : Permeabilidad de la membrana.

• P : Caída de presión transmembrana.

μ : Viscosidad del fluido.

λ : Profundidad del lecho filtrante

La velocidad de filtración se puede describir en función del volumen de filtrado (V) y el área de filtración (A), considerando que los dos son parámetros más fácilmente medibles:

$$V = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (\text{II-2})$$

donde t es el tiempo.

Combinando las ecuaciones (II-1) y (II-2) y expresando la relación (λ/k) como una resistencia R , se puede obtener la ecuación diferencial básica de la filtración convencional:

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu R} \quad (\text{II-3})$$

En la ecuación (II-3), R es la resistencia total a la filtración. Esta resistencia puede expresarse como la suma de las dos resistencias en serie:

$$R=R_m +R_{cp} \quad (II-4)$$

donde R_{cp} es la resistencia de la capa de polarización y R_m es la resistencia de la membrana. Combinando las ecuaciones (II-3) y (II-4) se obtiene:

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{cp})} \quad (II-5)$$

Considerando el modelo de capa de polarización:

$$R_{cp}=\delta r_{cp} \quad (II-6)$$

donde r_{cp} es la resistencia específica de la capa de polarización y δ el espesor de la capa de polarización. Realizando un balance de masa del soluto retenido y asumiendo 100% de rechazo:

$$C_b V = A \delta C_{cb} \quad (II-7)$$

donde C_b es la concentración másica y C_{cp} es la concentración en la capa de polarización. Considerando las ecuaciones (II-6) y (II-7) se obtiene:

$$R_{cp} = \frac{r_{cp} C_b V}{C_{cp} A} \quad (II-8)$$

Por lo que si consideramos:

$$\frac{r_{cp}}{C_{cp}} = \alpha_p = FDI \quad (II-9)$$

donde α_p es la resistencia específica de la membrana, Elysee-Collen y Lencki (1997a; 1997b; 1999) lo reportan como índice de disminución del flux o FDI.

Sustituyendo la ecuación (II-9) en la (II-8), tenemos:

$$R_{cp} = \alpha_p C_b \frac{V}{A} \quad (II-10)$$

Sustituyendo la ecuación (II-10) en la (II-5), se obtiene:

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu R_m}{\Delta P A} + \frac{\mu C_b \alpha_p}{\Delta P A^2} V \quad (II-11)$$

Así, la pendiente de la región lineal de una gráfica de t/V contra V de valores obtenidos experimentalmente, puede ser usada para determinar la resistencia específica de la membrana (α_p).

Por otro lado, si consideramos:

$$J_w = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad v = \frac{V}{A}$$

donde J_w es el flux de agua pura. Obtenemos:

$$\frac{1}{J_v} = \frac{1}{J_w} + \frac{C_b \mu \alpha_p}{\Delta P} v \quad (II-12)$$

donde J_v es el flux volumétrico

Esta ecuación permite evaluar la resistencia específica de la capa de polarización, a partir de la pendiente de una gráfica ($1/J_v$) vs (v). En sistemas de flujo tangencial, diversos valores de (J_v) pueden ser obtenidos a diferentes valores de v , a partir de la pendiente de curvas experimentales de (V) contra (t).

II.1.3 Aplicaciones

Los tipos de aplicaciones de la ultrafiltración en la industria se pueden clasificar en: a) concentración, b) separación de microsolutos y c) separación de macrosolutos. De estos, la concentración, resulta ser la principal aplicación, como puede observarse en la tabla II-2, en donde se resumen las aplicaciones industriales más importantes (Flaschel y col., 1983; Rosseau, 1987; Perry y col. 1992; Cheryan, 1997). Sin embargo, a pesar de que la ultrafiltración es utilizada en numerosas aplicaciones industriales, el proceso se ve limitado, debido a que el flux de permeado de las membranas disminuye de manera importante durante los primeros minutos del proceso (Fig. II-7). Esta reducción del flux se ha atribuido a los siguientes fenómenos (Gill y col., 1988; Belfort y col., 1994; Cheryan, 1997; Song, 1998; Karode, 2001; Bacchin y col., 2002):

- Reducción del diámetro de los poros: cuando en la alimentación existen moléculas con un diámetro menor que el diámetro de los poros, éstas moléculas pueden introducirse y depositarse en las paredes de los poros, reduciendo así el radio efectivo de los mismos y, consecuentemente, el área de filtración disponible para el flujo. Este fenómeno ocurre especialmente si la membrana es isotrópica (con la misma estructura de poro a través de su espesor).
- Bloqueo de poros: este fenómeno ocurre cuando en la alimentación existen moléculas con diámetro igual al diámetro de algunos poros. La disminución en el área de filtración causado por este fenómeno es más importante que en el caso anterior.

TABLA II-2 Aplicaciones de la ultrafiltración a diversas industrias (Eykamp and Steen, 1998).

Alimentación	Aplicación	Objetivo
	Alimentos	
Sangre		Fraccionamiento, concentración
Huevo		Concentración
Jugos de frutas		Clarificación
Gelatina		Concentración, fraccionamiento
Suero de soya		Concentración, fraccionamiento
Almidón		Concentración, desalinización
Enzimas		Recuperación, fraccionamiento
Vinagre		Clarificación
Desechos		Concentración para digestión anaeróbica
Vino		Clarificación, estabilización, remoción de proteína
Aceites vegetales		Mejoramiento del proceso del producto
Leche de soya		Mejoramiento del producto
	Farmacéutica	
Caldos de fermentación especialmente enzimas		Fraccionamiento, concentración, desalinización
	Lácteos	
Leche		Fraccionamiento, concentración de proteína
Suero		Fraccionamiento
	Industrial	
Pintura electroforética		Recuperación de las resinas y pigmentos de las corrientes de desecho.
Efluentes del proceso		Recuperación de productos de valor agregado y producción de agua de desecho de buena calidad
Látex (PVC, SBR, etc.)		Concentración
Emulsiones agua-aceite		Concentración, disminución de la contaminación
Efluentes de la fábricas de papel		Concentración, fraccionamiento
Agua de proceso		Fraccionamiento

- Polarización de la concentración: cuando el diámetro de las moléculas es mayor que el diámetro de los poros, éstas son retenidas formando una película sobre la superficie de la membrana. En este caso, la pendiente de

la curva de flux contra presión transmembrana disminuye con incrementos de presión debido al incremento en la resistencia de la película. Este fenómeno es especialmente importante en el proceso de ultrafiltración. Otra consecuencia desfavorable de este fenómeno es que reduce la selectividad de la membrana.

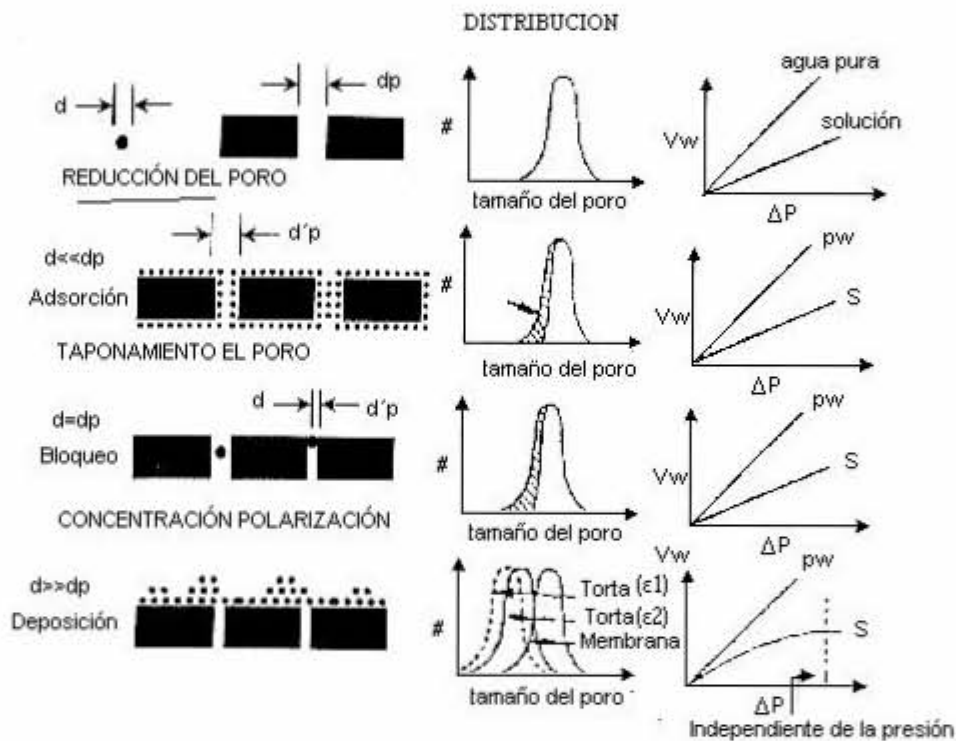


FIGURA II-7. Fenómenos implicados en la disminución del flux en membranas de UF (Belfort y col., 1994).

En la literatura se han reportado diversas estrategias para disminuir el efecto de estos fenómenos. Entre éstas se encuentran: a) optimización de las condiciones hidrodinámicas, b) la modificación del diseño de los módulos, (en los dos casos para incrementar el grado de turbulencia y el coeficiente de transferencia de masa) y c) el desarrollo de nuevas membranas, mejorando la distribución de tamaño de los poros, o bien creando membranas con propiedades hidrofílicas para minimizar la adsorción de las macromoléculas (Perry y col., 1992; Belfort y col., 1994).

Una estrategia propuesta recientemente en la literatura (Elysee Collen y Lencki 1996 a, 1997 c) consiste en alterar la estructura de los componentes en solución (por medio de pre-tratamientos) con el objeto de inducir la formación de agregados que presenten un mínimo de resistencia al flux. El presente trabajo, fue desarrollado siguiendo esa estrategia.

II.1.4 Efecto de cambios en la estructura de los componentes en solución sobre la resistencia al flux de membranas de ultrafiltración.

Elysee Collen y Lencki (1996a; 1996b; 1997a) estudiaron el efecto del sulfato de amonio, etanol y temperatura e el comportamiento en solución de: a) gelatina, una proteína fibrosa no coagulable al calentamiento, b) ovoalbumina, una proteína globular coagulable al calentamiento, y c) albúmina de suero bovino (BSA). Los cambios inducidos en la apariencia de las soluciones de estas proteínas que ocurren por la presencia de la sal y del solvente, así como de variaciones en la temperatura, fueron identificados y representados en diagramas de fase ternarios. En trabajos posteriores, éstos investigadores (Elysee Collen y Lencki 1997b; 1997c; 1999) reportaron la influencia que las diferentes apariencias de las soluciones de estas proteínas presentaban en la resistencia al flux de membranas de ultrafiltración. Se observó una relación entre la apariencia de la película depositada sobre la membrana y el índice de disminución del flux (FDI). En el caso de las tres proteínas, las apariencias que simulaban un lecho empacado de esferas rígidas y estructuras de gel rígido hidratado, produjeron baja resistencia al flux. Por el contrario, los coacervados densos o precipitados de pectina en la superficie, formaron películas de polarización de alta resistencia al flux (Fig. II-8). Los cambios inducidos en la estructura de estas proteínas en solución redujeron los valores de la resistencia específica de la membrana hasta en un 60 %, con respecto a los resultados obtenidos en las soluciones estudiadas, sin ningún tipo de pretratamiento.

Por otro lado, Rield y col. (1998) identificaron los componentes responsables de la disminución del flux de membranas de microfiltración durante la clarificación de jugo de manzana. En este caso, como en las proteínas, se observó una correlación directa entre el grado de floculación de moléculas coloidales en solución y la resistencia de la película de polarización formada durante la ultrafiltración.



FIGURA II-8 Apariencias de la capa de polarización de gelatina inducidas por la adición de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y etanol (Elysee-Collen y Lencki, 1997a).

II.2 Pectina

La palabra “pectina” proviene del vocablo griego: $\pi\epsilon\chi\tau\omicron\sigma$ que significa coagularse o solidificarse. Pectina es el nombre de un polímero de origen natural, que se utiliza para texturizar o estabilizar a los alimentos y algunos productos farmacéuticos debido a la funcionalidad de ser un agente espesante, estabilizante y espesante (Sulaiman y col., 2001; Seshadri y col., 2003). Todas las plantas verdes terrestres contienen sustancias pectínicas que en combinación con la celulosa es la responsable de las propiedades estructurales de frutas y vegetales (Gulfi y col., 2004; Singthong y col., 2004; Arslan y Kar, 1998).

Las pectinas comerciales se agrupan en dos grandes categorías, dependiendo de su grado de esterificación: en aquellas de alto metoxilo y en las de bajo metoxilo (Seshadri y col., 2003; Tsoga y col., 2004; Merino y col., 2004; Mesbahi y col., 2005).

Las pectinas de alto metoxilo son aquellas cuyos grados de esterificación se encuentran típicamente dentro del intervalo de 50 % a más del 80 % de esterificación. Su estructura molecular consiste de una cadena lineal de unidades de ácido galacturónico parcialmente esterificado. Conforme se tenga un mayor número de grupo éster presentes, la pectina gelará con mayor rapidez y viceversa. Las pectinas de alto metoxilo se caracterizan por su capacidad de gelificación en sistemas acuosos con más de 55 % de sólidos solubles, y en un rango de pH que va de 2.8 a 3.5.

Las pectinas de bajo metoxilo (figura II-9), al igual que las pectinas de alto metoxilo, son cadenas lineales de ácido galacturónico parcialmente esterificado, pero cuyo grado de esterificación esta en el intervalo de 30 % al 50 %. Se subdividen en dos categorías:

Pectinas de bajo metoxilo convencionales (Figura II-9):

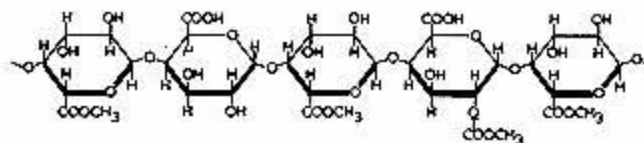


Figura II-9 Sección de una molécula de pectina de bajo metoxilo.

Pectinas de bajo metoxilo amidadas (Figura II-10):

De las pectinas amidadas se obtienen las pectinas de alto grado de esterificación, cuando se utiliza amoníaco en el proceso alcalino de desesterificación:

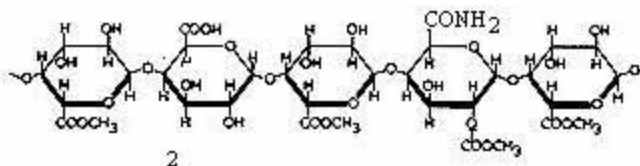


Figura II-10. Sección de una molécula de pectina de bajo metoxilo amidada.

En las pectinas de bajo metoxilo, la presencia de grupos carboxilos es de suma importancia para la formación de puentes de calcio, los que provocan la formación de gel.

II.2.1 Producción de las pectinas

El proceso de producción de las pectinas es básicamente un proceso de extracción, por medio del cual la pectina es removida de la fruta seca en solución e incluye las siguientes etapas (Cho y col., 2003; Rolin, 1995).

- 1) Extracción
- 2) Filtración
- 3) Intercambio iónico
- 4) Evaporación
- 5) Precipitación
- 6) Destilación
- 7) Secado
- 8) Molienda
- 9) Envasado

II.2.2 Solubilidad y reología de las soluciones de pectina

La pectina es soluble en agua pura. La pectina no es soluble en sistemas acuosos en los cuales, se pueda formar un gel en las condiciones presentes. Este es un factor muy importante, prioritario en la formación de un gel de pectina, en cuyo caso la pectina deberá ser disuelta y distribuida uniformemente en el material que se gelificará (Rolin y De Vries, 1995; Gulfi y col. 2004).

La pectina es insoluble en la mayoría de los solventes orgánicos, en mezclas de agua y en la mayoría de los solventes orgánicos que sean miscibles en agua. Esta es la base para la precipitación de la pectina, en la cual se emplea el alcohol como agente precipitante (Sulaiman y col., 2001; Cho y col., 2003).

- Las soluciones de pectina, en general, muestran un comportamiento no-Newtoniano. La viscosidad disminuye cuando se incrementa la velocidad de cizalla. El Ca^{2+} y otros cationes polivalentes incrementan la viscosidad de las soluciones de pectina (excepto para soluciones muy diluidas). Los cationes monovalentes, usualmente tienen el efecto inverso. Las pectinas de baja esterificación, pueden formar soluciones viscosas o geles con potasio. La viscosidad de las soluciones de pectina libres de Ca^{2+} esta inversamente relacionado con el pH de la solución. Por otro lado, si el Ca^{2+} esta presente, la viscosidad en la mayoría de las soluciones se incrementa con el incremento en el pH (Arslan y Kar, 1998; Mougán y col., 2002; Merino y col., 2004; Donato y col. 2005).

II.2.3 Aplicaciones de las pectinas

Aplicaciones en la industria de alimentos:

La pectina tiene numerosas aplicaciones en la industria farmacéutica y de alimentos (Rolin, 1995; Thakur, 1997; Mesbahi y col., 2005):

- Pectinas de alto metoxilo
 - Tienen una amplia aplicación en la elaboración de mermeladas y jaleas de frutas donde ayudan a la textura y evitan la sinéresis.
 - Se utilizan en concentrados de bebidas de frutas, estabilizando cualquier emulsión de aceites y suspensiones de fruta.
 - En jugos de frutas reconstituidos se utilizan las pectinas de alto metoxilo para crear una sensación en la boca similar a la de sumo fresco.
 - Se utilizan en bebidas en polvo instantáneas de fruta para proporcionar la sensación de pulpa.
 - En productos lácteos fermentados, directamente acidificados y bebidas de soya se utilizan para estabilizar la proteína evitar su precipitación.

- Pectinas de bajo metoxilo
 - Se utilizan en la elaboración de mermeladas y jaleas de frutas con bajo contenido de azúcar o sin ella.
 - En la elaboración de rellenos de frutas, leche o chocolate para panadería.
 - En la elaboración de glazes para panificación para formar un brillo cohesivo y brillante en las tartas y pasteles.
 - Se usan en la estabilización de preparados de frutas para yogurt.
 - Dan cuerpo y textura al yogurt batido con bajos contenidos de grasa y/o sólidos de leche.

Aplicaciones farmacéuticas: Estabiliza emulsiones y suspensiones anti-diarrea.

II.2.4 Propiedades reológicas de las soluciones de pectina

Las soluciones de pectina, muestran un comportamiento no-Newtoniano, esto es, disminuyen su viscosidad conforme se aumenta la velocidad de agitación o de cizalla aplicada a la solución. Varios investigadores han hecho estudios reológicos con este tipo de soluciones y han encontrado a las soluciones de pectina menos pseudoplásticas que otros polisacáridos en solución (Pritchard et al. 1995; Charcosset y Choplin, 1996; Parvatiyar, 1998). Todos han reportado soluciones de pectina Newtonianas a bajas concentraciones (0.3 – 3.0 % p/v) y su comportamiento viscoso cambia de Newtoniano a no-Newtoniano a mayores concentraciones. Tales resultados pueden variar, dependiendo del tipo de pectina que se esté utilizando

Pritchard y col. (1995) estudiaron el efecto que tiene la concentración de pectina, sobre la viscosidad de las soluciones. Observaron que las soluciones de pectina con una concentración mayor a 3 % p/v, tenían una respuesta en la viscosidad que seguía el modelo de la ley de la potencia, obteniendo los parámetros n (índice de comportamiento de flujo) y K (índice de consistencia). En todos los casos estudiados, a mayor concentración de pectina en solución, se obtuvo una mayor pseudoplasticidad de la solución.

Charcosset y Choplin (1996) estudiaron el efecto en la viscosidad de soluciones de pectina a diferentes concentraciones, encontrando un comportamiento no-Newtoniano a concentraciones mayores a 3 % p/v. A concentraciones mayores o iguales a 3 %, las soluciones de pectina obedecen la ley de la potencia. El índice de comportamiento de flujo (n), disminuye conforme la concentración de la solución aumenta. A su vez, el índice de consistencia (K), se incrementa conforme aumenta la concentración en la solución.

Parvatiyar (1998) encontró resultados similares para las soluciones de pectina, teniendo como única diferencia la concentración a la cual las soluciones daban como respuesta un comportamiento no-Newtoniano. Dicha pseudoplasticidad fue encontrada a concentraciones mayores a 2 % p/v de pectina.

II.2.5 Ultrafiltración de soluciones de pectina

Diversos estudios [Pritchard y col., 1995; Charcosset y Choplin (1995, 1996); Sulaiman y col., 2001; Cho y col., 2003] se han abocado a estudiar la aplicabilidad de la ultrafiltración para la concentración de pectina, a partir de soluciones de productos comerciales. Las características pseudoplásticas de las soluciones de pectina, permiten la concentración de las soluciones aún a altas viscosidades, debido a que esta disminuye con el aumento en la velocidad de flujo de las soluciones.

Charcosset y Choplin (1995) estudiaron la ultrafiltración de varios fluidos altamente viscosos con propiedades pseudoplásticas, seleccionando entre ellos a la pectina como modelo de estudio. Determinaron que el coeficiente de transferencia de masa varía de acuerdo a las propiedades reológicas del fluido.

Posteriormente, estos investigadores (Charcosset y Choplin, 1996) determinaron que la pseudoplasticidad de las soluciones tiene una enorme influencia en los rendimientos del proceso de ultrafiltración de las soluciones. Es decir, el flux resultó ser altamente dependiente de la velocidad axial, llegando en determinadas concentraciones a duplicar el valor del flux, cuando se duplicaba el valor de la velocidad axial. Estos investigadores observaron que cuando se procesaron soluciones pseudoplásticas ligeramente concentradas (0.1 % p/v a 1 % p/v) a altas velocidades axiales (1 m/s a 3 m/s) se obtuvieron fluxes de permeación elevados (10 l/h.m² a 100 l/h.m²). Por el contrario, las soluciones pseudoplásticas altamente concentradas (1.5 % p/v a 6 % p/v) disminuyen la velocidad tangencial (hasta 0.5

m/s) y por lo tanto el flux (llegando a un valor máximo de 8 l/h.m²). Ellos propusieron una ecuación empírica del coeficiente de transferencia de masa, la cual incorpora el efecto de la pseudoplasticidad de la solución, en base a los resultados experimentales con soluciones de pectina, poliacrilamida y xantana.

Por su parte, Pritchard y col. (1995) también estudiaron la influencia de la viscosidad de la solución, sobre la transferencia de masa en la ultrafiltración de soluciones de pectina. Ellos observaron que el incremento en la viscosidad del fluido, cuando éste es concentrado, puede provocar que el valor de transferencia de masa aumente o disminuya, dependiendo del régimen de flujo. Bajo condiciones laminares, un incremento en la viscosidad incrementa el esfuerzo de corte en la superficie de la membrana, de tal forma que se obtiene un mejoramiento en la transferencia de masa. Sin embargo, para condiciones de flujo turbulento, la disminución en la turbulencia que acompaña un incremento en la viscosidad, causa una caída en el valor del coeficiente de transferencia de masa.

Sulaiman y col. (2001) estudiaron la influencia de la concentración de pectina sobre el flux de permeado en la ultrafiltración de soluciones de pectina. Encontraron que el mayor flux de permeado se obtiene a las concentraciones más bajas de pectina (0.05 % p/v) y el menor flux de permeado lo obtuvieron a las mayores concentraciones de pectina (0.25 % p/v), todas ellas realizadas bajo un régimen de flujo laminar con una velocidad de 0.13 m/s.

Cho y col. (2003) estudiaron el efecto de la presión de operación en la microfiltración de soluciones de pectina. Encontraron que el flux aumenta progresivamente conforme se aumenta la presión de operación. Esto sucede hasta llegar al punto más alto de la campana que formaron con valores de flux. Pasando este punto, el valor del flux cae directamente, al aumento en la presión de operación. También estudiaron la factibilidad de emplear la ultrafiltración como una operación unitaria, para mejorar la producción de pectina, para ahorrar el etanol requerido en la precipitación de la misma. Llegaron a la conclusión de que

es posible lograr un ahorro significativo en el consumo de etanol (de hasta un 75%).

A partir de estos trabajos, puede verse que los estudios de ultrafiltración de pectina reportados a la fecha, se han enfocado esencialmente a analizar el efecto y la complejidad reológica de la solución sobre el coeficiente de transferencia de masa del proceso. Por otra parte, se ha estudiado el efecto que produce la concentración de pectina sobre el flux de permeado en el proceso de ultrafiltración.

En este trabajo se empleó un enfoque diferente para tratar de aumentar la eficiencia en el proceso de UF, es decir, se indujeron cambios estructurales en la molécula de pectina en solución y se estudió su efecto sobre la resistencia al flux de la membrana y, por lo tanto, sobre el rendimiento del proceso de ultrafiltración.

CAPÍTULO III

OBJETIVOS

III.1 Objetivo general

Estudiar el efecto de cambios estructurales de la pectina en solución (inducidos a través de modificaciones de fuerza iónica y adición solventes), durante el proceso de ultrafiltración, para mejorar los rendimientos.

III.2 Objetivos específicos

- a. Estudiar el efecto del KCl e isopropanol, sobre la estructura de la pectina en solución, mediante cambios físicos inducidos a las soluciones (análisis visual).
- b. Evaluar el efecto que cambios estructurales de la pectina en solución tiene sobre la resistencia al flux de permeado en el proceso de ultrafiltración.

CAPÍTULO IV

MATERIALES Y MÉTODOS

IV.1 Preparación de soluciones de pectina.

Las soluciones de pectina (GENU PECTIN, PKelco Food Gums Division, USA) de 0.5 a 2.0 % p/v se prepararon disolviendo el biopolímero en agua. La disolución de la pectina en polvo, se llevó a cabo en un agitador magnético a velocidad de 400 rpm durante un período de tiempo entre 2 y 4 horas (dependiendo de la concentración), a temperatura ambiente (aproximadamente 20 a 25 °C). La pectina fue adicionada lentamente, para de este modo evitar la formación de grumos. A su vez, se les adicionó azida de sodio (200 ppm) para su conservación. Las soluciones se mantuvieron a 4° C durante 24 horas, para alcanzar una mejor homogeneidad en la solución, previo a su uso o análisis. Todas las soluciones fueron preparadas al menos dos veces para comprobar la reproducibilidad de los resultados.

Se prepararon soluciones de pectina (0.5-1.25 % p/v) y KCl (0.5-1.25 % p/v). Se disolvió la pectina como se explicó anteriormente y después se adicionó el KCl, de la misma manera que la pectina. La pectina y el KCl disueltos, se mantuvieron en agitación durante 1 hora para lograr la homogenización del sistema. Posteriormente, se almacenaron a 4° C durante 24 horas, para alcanzar un estado estable en la solución, previo a su uso o análisis.

De la misma manera se prepararon soluciones de pectina (0.5-1.25 % p/v) e isopropanol (20-50 % v/v). Primero se disolvió la pectina y posteriormente se adicionó muy lentamente una concentración ya establecida de isopropanol, hasta lograr su total incorporación. La mezcla se mantuvo en agitación por lo menos durante 1 hora y posteriormente en refrigeración a 4° C durante 24 horas, para alcanzar de esta manera el estado estable en la solución, previo a su uso o análisis.

Además, se prepararon soluciones de pectina (0.5-1.25 % p/v), KCl (0.5-1.25 % p/v) e isopropanol (20-50 % v/v) en todas sus combinaciones posibles. Primero se disolvió la pectina, se adicionó el KCl y por último se agregó el isopropanol, todo esto en un tiempo máximo de 8 horas. Después de haber adicionado el isopropanol, se mantuvo la solución en agitación hasta la total incorporación del mismo a la solución. Estas mezclas, al igual que las anteriores, se mantuvieron en refrigeración a 4 ° C para alcanzar el estado estable en cada una de las soluciones previo a su uso o análisis.

Nota: Las concentraciones reportadas en %, se consideran en función del peso de pectina añadida por unidad de volumen de agua utilizadas en la solución.

IV.2 Descripción visual

Previa utilización de las muestras, se realizó el análisis visual de las soluciones, de acuerdo al procedimiento reportado por Elysee-Collen y Lencki (1996a). Se definió la apariencia de las soluciones en base a lo observado por dos personas, tomando como criterios: viscosidad, opacidad, gelificación, agregación y precipitación (Fig. IV-1). Los niveles establecidos para criterio fueron: ligeramente, moderadamente y altamente. La descripción de un gel se realizó de acuerdo a la definición de Amidall y col. (1993), la cual describe que un gel debe permanecer elástico y tener capacidad de recuperación al tacto y, en unos segundos no debe exhibir flujo bajo su propio peso. En función de su aspecto, se agrupó y clasificó a las soluciones de acuerdo a estas características.

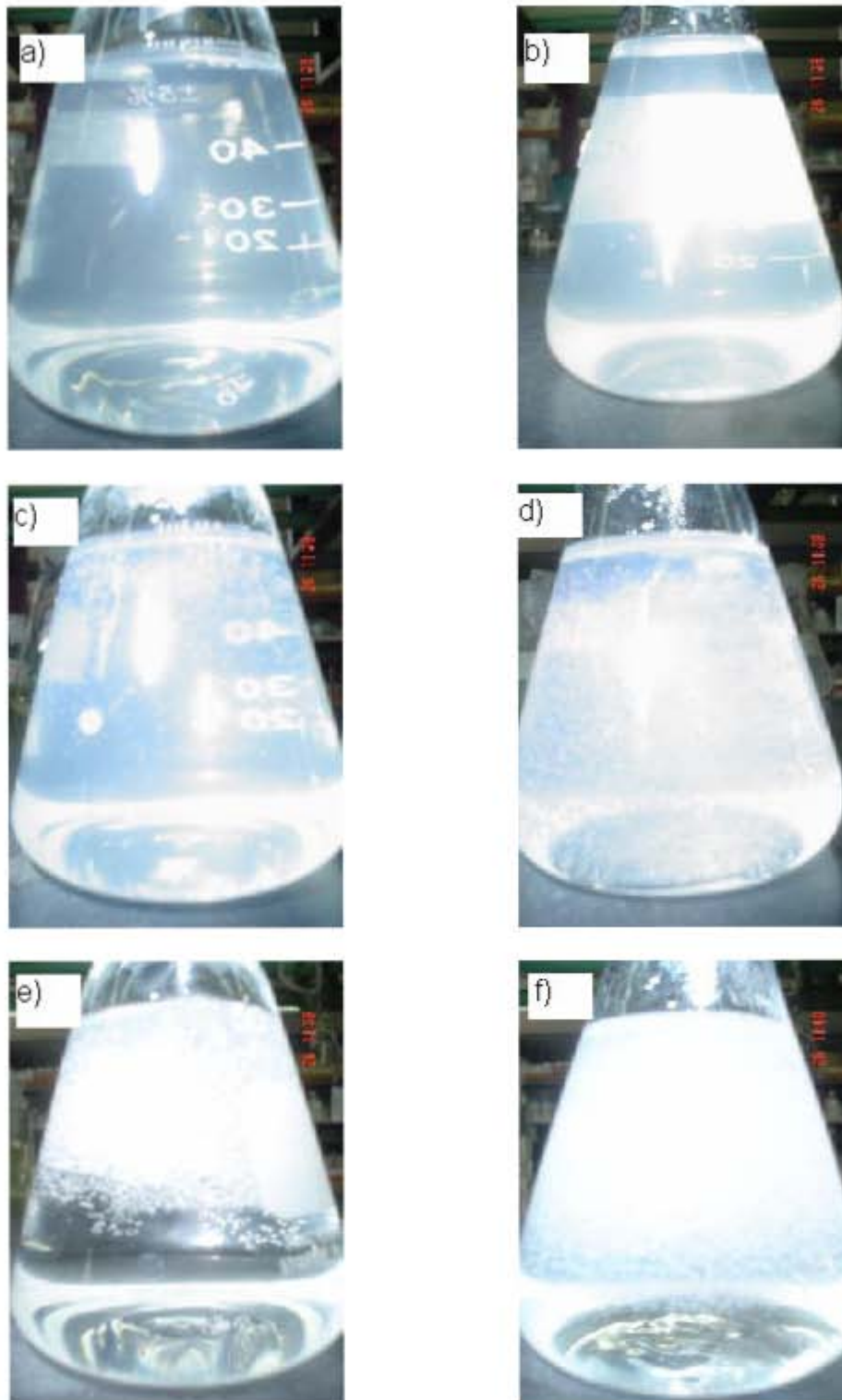


FIGURA IV-1 Criterios considerados para la descripción visual de las soluciones.
 a)ligeramente viscosa, b)muy viscosa, c)gel opaco, d)gel opaco y agregación
 incipiente de pectina, e)agregación de pectina, f)precipitación.

IV.3 Determinaciones reológicas

Se evaluaron las propiedades reológicas de las soluciones de pectina en un reómetro rotacional (Haake, Germany, Mod. CV20N) usando una geometría de cilindros concéntricos (ZB15, distancia entre cilindros = 1 mm) y una temperatura controlada por un baño de agua (Haake, Germany, Mod. F3T) a 25 ° C. Para estimar de que manera, los cambios conformacionales en la molécula de pectina, inducidos por la presencia de KCl, isopropanol y sus combinaciones, influían en la viscosidad de las soluciones.

Las mediciones de viscosidad fueron hechas a velocidades de cizalla desde 1 y hasta 250 s⁻¹ (Figura IV-2, mostrada como ejemplo), en el rango de concentración de la solución de pectina (entre 0.5 y 1.25 % p/v) y desde 1.0 hasta 500 s⁻¹ para el rango de concentraciones de 1y hasta 6 % p/v). Estos rangos de velocidad fueron utilizados para todas las pruebas en el reómetro. Los valores reportados, en todos los casos, son el promedio de tres réplicas, de la misma concentración y con soluciones diferentes.

El procedimiento para llevar a cabo las pruebas de viscosidad en el reómetro fue el siguiente: se colocaron las muestras en el baño de agua a 25° C, para alcanzar una temperatura homogénea en la muestra. Se colocó la geometría de cilindros concéntricos en el reómetro y se colocó cuidadosamente el sensor del equipo. Las condiciones de trabajo se establecieron en el programa de control del equipo y se calibró el equipo. La muestra se colocó en el cilindro exterior (1 ml de muestra). Se bajó el sensor, cuidando que la muestra no sobrepasara el nivel de líquido permitido y, sin tener menos muestra que la indicada en el manual de operación del equipo (1 ml +/- 5 %). Se esperaron unos segundos para que se relajara la muestra a los esfuerzos producidos por el equipo. Posteriormente se realizaron las determinaciones reológicas. Los resultados fueron analizados posteriormente en el programa gráfico de Sigma Plot versión 5.0.

**Reograma del concentrado por ultrafiltración de la
solución de pectina al 1%**

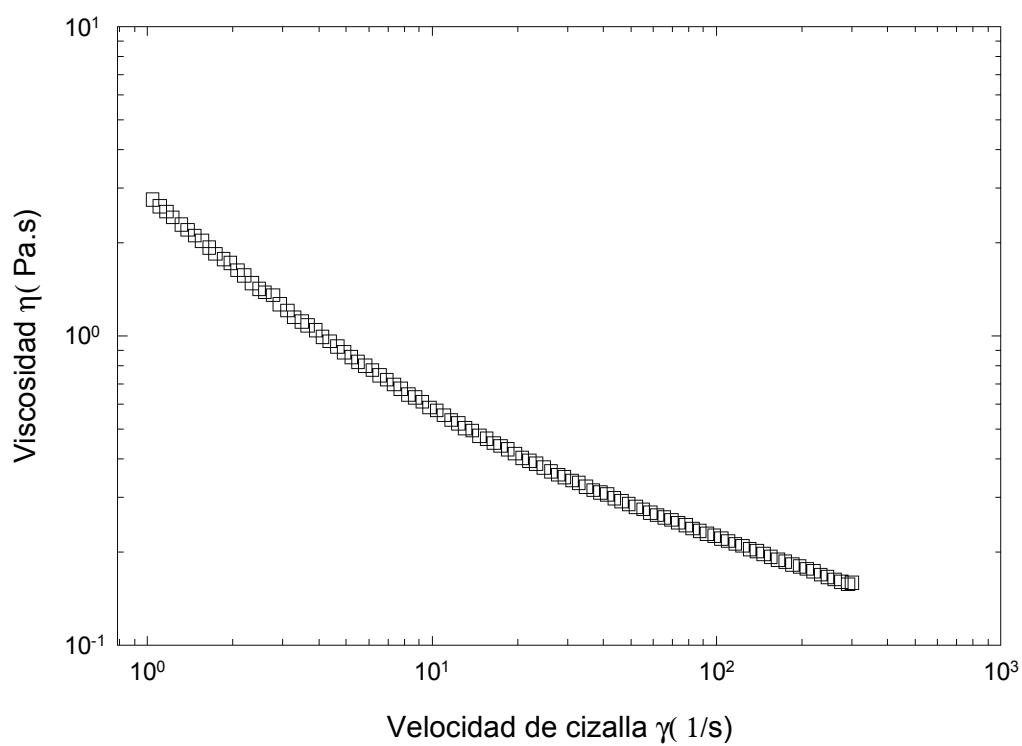


FIGURA IV-2 Resultados de viscosidad. Pruebas realizadas en el reómetro rotacional Haake en el rango de velocidad de 1 a $250 s^{-1}$.

IV.4 Experimentos de ultrafiltración

Los experimentos de ultrafiltración se realizaron en dos sistemas de tipo tangencial, el primero de fibras huecas (Amicon, Bioseparations, Millipore, Mod. HIP30-43 DR4259-6^a3); el segundo, consistía de un solo canal (Figura IV-3) (Amicon, Bioseparations, Millipore, Mod. Pellicon XL Biomax 10). Los equipos en cuestión tienen las siguientes características: bomba peristáltica de diferentes velocidades (para las dos diferentes membranas se utilizó la misma bomba con diferentes mangueras para controlar el flujo del fluido que manejaba cada una de las membranas). Para el equipo de fibras huecas, la longitud de las fibras es de 20.2 cm., número de fibras = 50, área efectiva de filtración = 0.03m², flux de agua pura = 200-300 L/m²hr y una presión máxima de operación de 30 psia. Para el equipo consistente en un solo canal, las características son las siguientes: longitud del canal = 7.4 pulgadas (188 mm), ancho del canal = 1.2 pulgadas (30.48 mm) y altura del canal = 0.38 mm, el área de filtración efectiva de la membrana fue de 0.005 m² y la presión máxima de operación fue de 60 psia. En ambos casos se utilizó un recipiente contenedor de acrílico para la solución a tratar, con una capacidad de 2000 ml, (el cual es mostrado en la figura IV-3). La presión en la membrana era controlada mediante una perilla que cerraba o abría el flujo de la solución a la salida de la membrana. Esta presión era medida mediante dos barómetros colocados: uno antes de la entrada a la membrana y el otro después de la salida de la misma.

Las determinaciones del flux de permeación se realizaron utilizando dos membranas diferentes de polisulfona de 30 KDa, ambas operando a flujo tangencial. Se hicieron en ambos casos dos diferentes tipos de experimentos, uno a concentración constante (adicionando el permeado en el concentrado a cada 50 ml obtenidos en el equipo de fibras huecas y a cada 10 ml para el equipo de un solo canal). El otro tipo de experimentos fue realizado a concentración variable de la solución tratada (esto es, el permeado que se obtenía no era regresado al

tanque contenedor de la solución). En ambos casos, la presión de operación de las membranas fue de 20 p.sia. Todas las determinaciones fueron hechas por duplicado y el resultado registrado es el promedio de dichas mediciones (con un error de confianza de $\pm 5\%$).



FIGURA IV-3 Sistema de ultrafiltración tangencial (Amicon, Bioseparations, Millipore, Mod. Pellicon XL Biomax 10).

IV.4.1 Lavado y uso de las membranas

Previo a cada experimento, las membranas fueron lavadas para poder obtener el mismo flux de inicio para cada experimento y poder obtener datos y resultados bajo las mismas condiciones. Las membranas se colocaron en el equipo mostrado en la figura IV-3 y se le hizo pasar un flujo inicial de agua destilada (500 ml en cada lavada). Posteriormente se le hizo pasar una solución de NaOH 0.1M, durante 45 minutos (siguiendo las instrucciones del manual de operación de la membrana), se continuó lavando la membrana con agua desionizada (500 ml) en dos ocasiones, para eliminar todos los residuos presentes de la solución limpiadora y se procedió a de terminar su flux con agua desionizada. Una vez recuperado el flux inicial, se procedió con los experimentos de ultrafiltración. El tiempo de filtración en todos los casos fue medido con un cronómetro. Se cuidó que las mangueras quedaran suspendidas libremente sin ningún tipo de torcedura o ahorcamiento, para evitar la generación de una resistencia adicional al sistema. Los fluxes de agua de las membranas son mostrados en el apéndice a.

CAPÍTULO V.

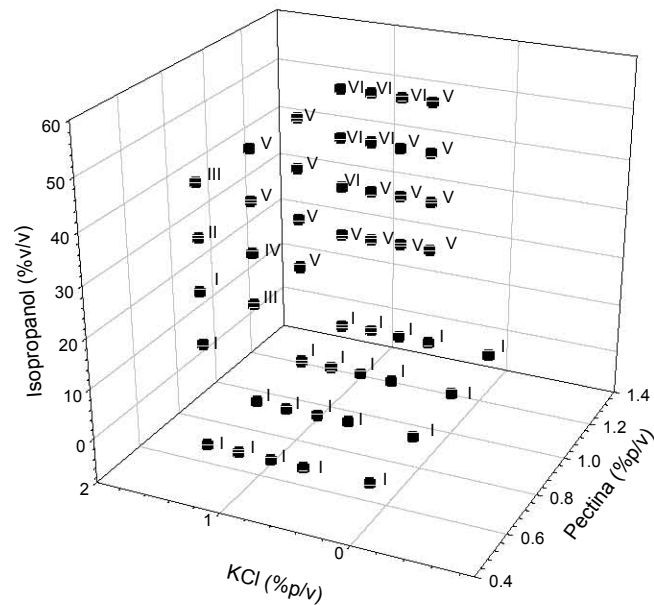
RESULTADOS Y DISCUSIONES

V.1 Análisis visual

V.1.1 Características visuales de la pectina en solución: Efecto de KCl, isopropanol y concentración de pectina.

El análisis visual permitió distinguir un total de 6 características físicas distintas en las diferentes soluciones de pectina en presencia de KCl y/o isopropanol. Los criterios seguidos para describir los cambios en el aspecto de las soluciones, son resumidos en la figura V-1.

Para el caso de las soluciones conteniendo únicamente KCl o isopropanol, las características físicas observadas fueron aquellas que cayeron en el tipo de I – III (definidas en la figura V-1). La viscosidad y opacidad se incrementa a medida que se incrementa la concentración de pectina, en especial a partir de 1.0 % p/v de pectina, hasta obtener un gel opaco con la adición de isopropanol a una concentración de 1.0 % de pectina y 40 % de isopropanol. La adición de KCl, produce una mayor opacidad en las soluciones, incrementándose a concentraciones mayores o iguales a 1 % de KCl, lo cual difiere significativamente de las soluciones adicionadas con isopropanol, ya que produce una disminución de la opacidad de las soluciones a medida que se incrementa la concentración de isopropanol. La descripción detallada del aspecto de las soluciones de pectina (0.5-1.25 % p/v), en presencia de KCl (0.5-1.25 % p/v) o con isopropanol (20-50 % v/v), se resume en la tabla V-1.



Morfología	Descripción
I	Líquido ligero a moderadamente viscoso transparente u opaco
II	Líquido altamente viscoso con apariencia de gel
III	Gel opaco. La opacidad aumenta conforme aumenta la concentración de pectina
IV	Líquido opaco viscoso con apariencia de gel y agregación incipiente
V	Fase superior gel opaco y fase inferior líquido transparente con agregados
VI	Fase líquido transparente con agregados blancos

FIGURA V-1. Criterios de descripción de cambios visuales en soluciones de pectina, inducidos por KCl e isopropanol

TABLA V-1 Descripción visual y de viscosidad de las diferentes soluciones de pectina estudiadas en este trabajo

% Pectina (p/v)	% KCl (p/v)	% Isopropanol (v/v)	Apariencia	Viscosidad (Pa.s)
0.50	-----	-----	I	0.003
0.75	-----	-----	I	0.008
1.00	-----	-----	I	0.015
1.25	-----	-----	I	0.050
0.50	0.50	-----	I	0.0014
0.50	0.75	-----	I	0.0011
0.50	1.00	-----	I	0.0006
0.50	1.25	-----	I	0.00042
0.75	0.50	-----	I	0.00037
0.75	0.75	-----	I	0.00030
0.75	1.00	-----	I	0.00025
0.75	1.25	-----	I	0.00011
1.00	0.50	-----	I	0.008
1.00	0.75	-----	I	0.0075
1.00	1.00	-----	I	0.0067
1.00	1.25	-----	I	0.0052
1.25	0.50	-----	I	0.024
1.25	0.75	-----	I	0.020
1.25	1.00	-----	I	0.018
1.25	1.25	-----	I	0.008
0.50	-----	20	I	0.007
0.50	-----	30	I	0.025
0.50	-----	40	I	0.092
0.50	-----	50	I	0.150
0.75	-----	20	I	0.035
0.75	-----	30	II	0.25

Tabla V-1 Continuación

0.75	-----	40	II	0.75
0.75	-----	50	II	1.20
1.00	-----	20	I	0.03
1.00	-----	30	II	0.2
1.00	-----	40	II	0.8
1.00	-----	50	III	-----
1.25	-----	20	I	0.15
1.25	-----	30	III	-----
1.25	-----	40	III	-----
1.25	-----	50	IV	-----
0.50	0.50	20	I	0.082
0.50	0.50	30	I	0.14
0.50	0.50	40	II	0.25
0.50	0.50	50	II	1.15
0.50	0.75	20	I	0.17
0.50	0.75	30	II	0.35
0.50	0.75	40	II	0.92
0.50	0.75	50	II	1.25
0.50	1.00	20	I	0.18
0.50	1.00	30	II	0.85
0.50	1.00	40	II	1.45
0.50	1.00	50	III	-----
0.50	1.25	20	I	0.19
0.50	1.25	30	II	0.95
0.50	1.25	40	II	1.65
0.50	1.25	50	III	-----
0.75	0.50	20	II	0.80
0.75	0.50	30	III	-----
0.75	0.50	40	IV	-----
0.75	0.50	50	V	-----
0.75	0.75	20	II	1.25

Tabla V-1 Continuación

0.75	0.75	30	III	-----
0.75	0.75	40	IV	-----
0.75	0.75	50	V	-----
0.75	1.00	20	II	0.25
0.75	1.00	30	III	-----
0.75	1.00	40	IV	-----
0.75	1.00	50	V	-----
0.75	1.25	20	III	-----
0.75	1.25	30	IV	-----
0.75	1.25	40	V	-----
0.75	1.25	50	V	-----
1.00	0.50	20	V	-----
1.00	0.50	30	V	-----
1.00	0.50	40	V	-----
1.00	0.50	50	V	-----
1.00	0.75	20	V	-----
1.00	0.75	30	V	-----
1.00	0.75	40	V	-----
1.00	0.75	50	V	-----
1.00	1.00	20	V	-----
1.00	1.00	30	V	-----
1.00	1.00	40	V	-----
1.00	1.00	50	V	-----
1.00	1.25	20	V	-----
1.00	1.25	30	V	-----
1.00	1.25	40	V	-----
1.00	1.25	50	V	-----
1.25	0.50	20	V	-----
1.25	0.50	30	V	-----
1.25	0.50	40	V	-----
1.25	0.50	50	V	-----

Tabla V-1 Continuación

1.25	0.75	20	V	-----
1.25	0.75	30	V	-----
1.25	0.75	40	V	-----
1.25	0.75	50	VI	-----
1.25	1.00	20	V	-----
1.25	1.00	30	V	-----
1.25	1.00	40	VI	-----
1.25	1.00	50	VI	-----
1.25	1.25	20	V	-----
1.25	1.25	30	VI	-----
1.25	1.25	40	VI	-----
1.25	1.25	50	VI	-----

En general, los datos de la tabla V-1 sugieren que la presencia de KCl no produce un efecto significativo en el aspecto de las soluciones. El isopropanol es el agente que mayor afecta la apariencia de las soluciones, dando como resultado geles a baja concentración de pectina y con 40% v/v de isopropanol.

En la tabla anterior se puede observar que la presencia combinada de KCl e isopropanol en las soluciones de pectina, produjeron los cambios físicos más importantes en las diferentes soluciones estudiadas.

Al incrementar la concentración de KCl, no se observaron cambios significativos en la solución estudiada. Esto es debido a que al adicionar sal a una solución de pectina, esta provoca variaciones casi imperceptibles en las soluciones (Evageliou y col. 2005). Por otro lado, la adición de isopropanol produce un incremento en la viscosidad de la solución y, en consecuencia, se observa una transición de una solución altamente viscosa a un gel opaco. Este efecto es similar al observado en soluciones altamente concentradas de pectina con adición de una sal, el cual

provoca geles más fuertes y opacos (Donato y col., 2005). Mayores concentraciones de pectina producen algunos geles más opacos aún a concentraciones bajas de KCl o isopropanol (Tsoga y col., 2004).

Como se puede observar en los datos resumidos en la Tabla V-1, la precipitación de pectina no ocurre a concentraciones de alcohol menores a 30 % v/v y una concentración de KCl menores a 1.25 % p/v, o a concentraciones de isopropanol menores a 40 % v/v y concentraciones de KCl menores a 1.0 % p/v. Lo mismo sucede a concentraciones de isopropanol menores a 50 % v/v y KCl menores a 0.75% p/v.

Las soluciones de pectina empiezan a experimentar cambios físicos muy significativos a partir de concentraciones de pectina iguales o mayores a 0.75 % p/v y con concentraciones combinadas de KCl e isopropanol. Los cambios ocurridos en las soluciones comprendidas entre estos rangos, abarcan casi todas las apariencias descritas en el presente trabajo. Este hecho puede explicarse debido a que a mayores concentraciones de pectina se obtienen soluciones con formación de un gel más fuerte (Donato y col., 2005) y al adicionar el alcohol se produce la precipitación de la pectina de manera más rápida y efectiva para la separación de la misma (Cho y col., 2003).

Las diversas apariencias de la pectina inducidas por la adición de KCl e isopropanol pueden ser atribuidas al cambio de afinidad entre el polímero y el solvente, con el incremento en la concentración de alcohol. A bajas concentraciones de alcohol (menores a 30 % v/v) existe un alto grado de afinidad polímero-solvente, la pectina es soluble y la adición de KCl no induce un efecto en su aspecto para cualquiera de las concentraciones probadas. Por la naturaleza de la pectina, se sugiere que bajo éstas condiciones, la molécula se encuentra altamente cargada y se estabiliza a través de interacciones, del tipo enlaces de hidrógeno con agua y del catión con la sal, con los grupos cargados de la

molécula. Esto puede ser atribuido al fenómeno de semiflexibilidad que presenta la molécula de pectina y que tiende a cambiar su conformación estructural (Leroux y col., 2003).

V.2 Reología de cizalla simple de las soluciones de pectina

En este trabajo se realizaron pruebas de reología de cizalla simple para estimar cambios en la viscosidad de las soluciones de pectina, inducidos por la presencia de KCl, isopropanol y sus combinaciones. Los efectos de cada variable son analizados por separado, en un intento por lograr una mayor claridad.

V.2.1 Efecto de la concentración de pectina en la viscosidad de las soluciones

Las curvas de flujo de cizalla simple como función de la concentración de pectina a 25° C se muestran en las figuras V-2 y V-3. Para todas las condiciones estudiadas, la viscosidad de las soluciones es de tipo Newtoniano. Esto significa que la viscosidad no presenta ningún cambio en su valor cuando se le aplican diferentes velocidades de cizalla. Los resultados presentados en estas figuras, son el promedio de 3 diferentes experimentos empleando las mismas soluciones (la reproducibilidad puede ser observada en el apéndice B de este trabajo).

En la figura V-2, la viscosidad de las soluciones de pectina aumenta a mayor concentración del biopolímero. La viscosidad provoca una mayor resistencia al fluido para ser desplazado (Arslan y Kar, 1998; Evageliou y col., 2005).

En el comportamiento de las soluciones de pectina representadas en la figura V-3, se puede observar que las soluciones estudiadas para concentraciones de pectina

mayores o iguales a 4 % p/v, no se presenta el mismo comportamiento observado en la figura V-2. En este caso, la viscosidad de las soluciones de pectina disminuye conforme crece la velocidad de cizalla, una situación típica de un fluido no-Newtoniano (Agashichev y Falalejev, 2000; Charcosset y Choplin, 1996; Pritchard y col., 1995).

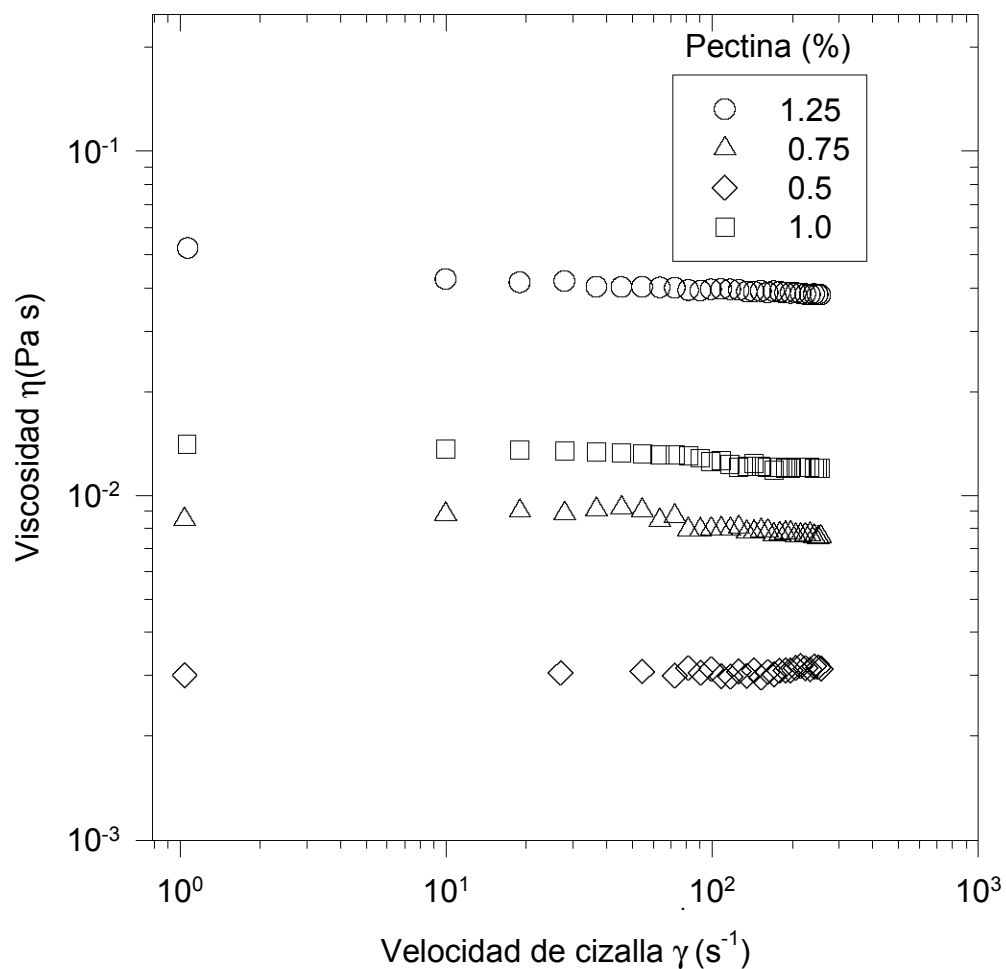


Figura V-2 Reología de soluciones de pectina a diferentes concentraciones, en ausencia de KCl e isopropanol.

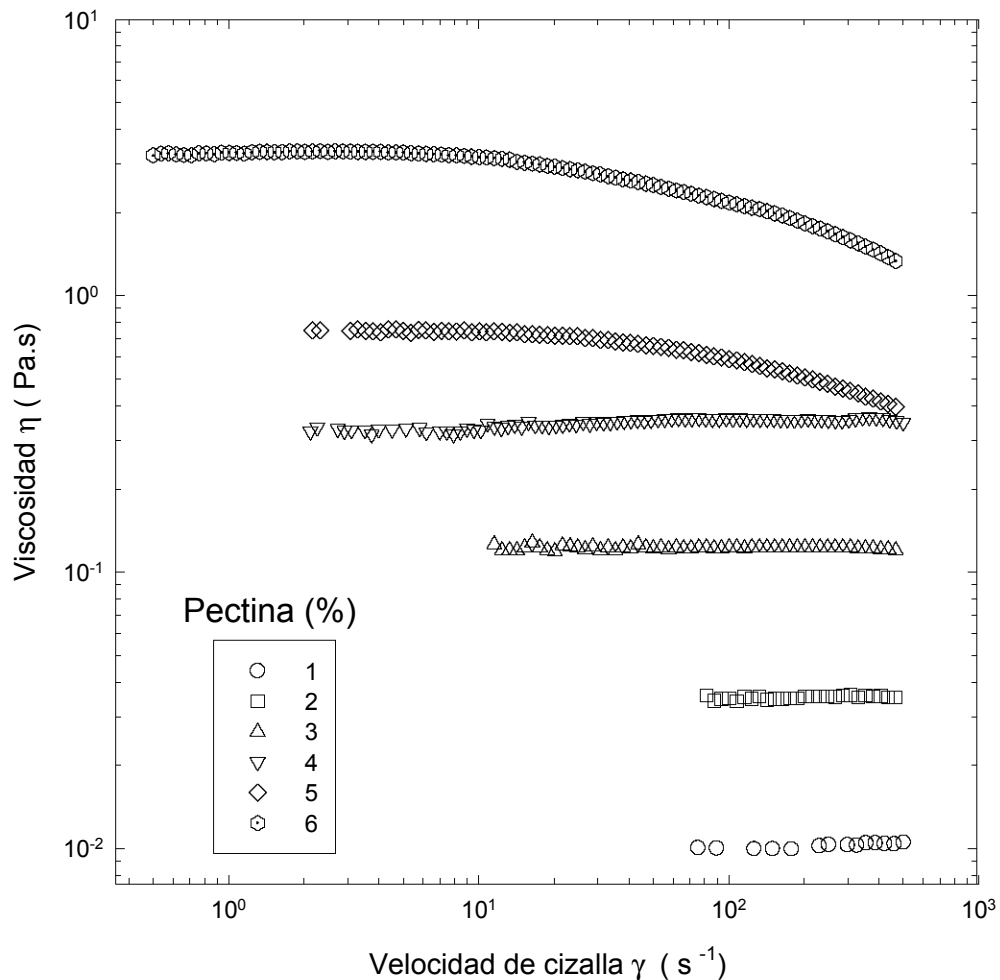


Figura V-3 Reología de soluciones de pectina a diferentes concentraciones, en ausencia de KCl e isopropanol.

Para el caso no-Newtoniano, se puede predecir el valor que alcanzará la viscosidad de la solución a determinados valores de velocidad (utilizando un modelo reológico). En este caso, los valores obtenidos resultan de gran utilidad para el diseño de diferentes equipos de proceso que utilicen a la viscosidad en su

modelo de diseño, y el efecto que dicha viscosidad presenta en el fenómeno de ultrafiltración (Agashichev y Falalejev, 2000; Gill y col. 1988).

Para la predicción de los valores de viscosidad en los fluidos no-Newtonianos, existen diferentes modelos empíricos, los cuales se emplean para determinar cual de ellos es el que mejor ajusta a los datos obtenidos en las soluciones estudiadas. En nuestro caso en particular, el modelo de Cross es el que mejor se ajusta a los datos obtenidos en nuestros experimentos para las soluciones de pectina en base al resultado que arrojó el r^2 (esto se emplea solamente para las soluciones de 5 % y 6 % p/v de pectina estudiadas en este trabajo). Se probaron solamente 2 modelos empíricos, el de la Ley de la potencia y el de Cross debido a que son más sencillos, comparados con otros modelos empíricos utilizados para el mismo fin. Para el modelo de la ley de la potencia la r^2 fue de 0.84 para la solución de 5% p/v y una $r^2 = 0.85$ para la solución de 6% p/v, mientras que para el modelo de Cross la r^2 para la solución de 5 % p/v fue de 0.998 y para la solución de 6 % fue de 0.999.

El modelo de Cross para la viscosidad esta dado por:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + K \dot{\gamma}^n}$$

donde:

η = viscosidad

η_0 = valor de viscosidad inicial estimado (empírico)

K= constante característica de la solución

n= índice de adelgazamiento o de flujo

El estudio de las soluciones no-Newtonianas mostradas en la Figura V-3, se puede observar con mayor detalle en la figura V-4 a y b, así como los valores obtenidos en la aplicación del modelo de Cross a estas soluciones.

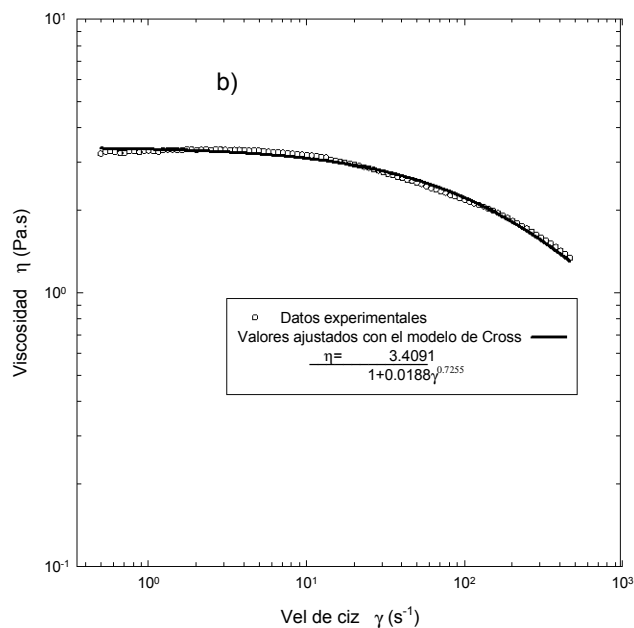
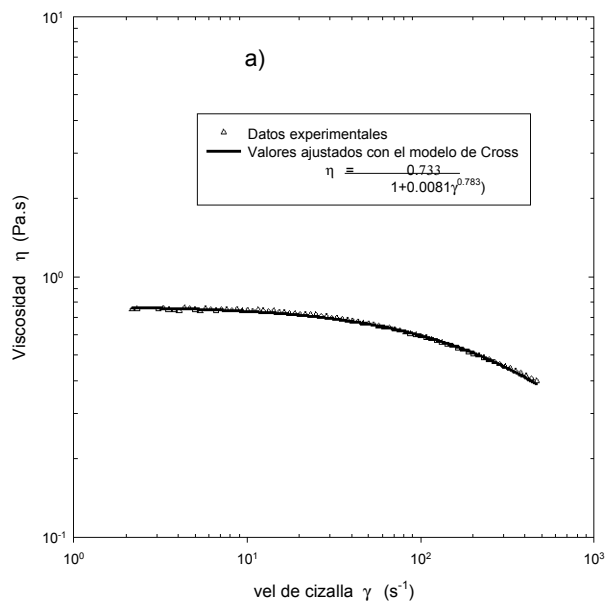


FIGURA V-4 a y V-4 b Datos de viscosidad de soluciones de pectina al 5 % y 6% respectivamente, ajustadas con el modelo de Cross.

Las soluciones de pectina mostradas en la figura V-4, presentan un comportamiento no-Newtoniano, con un índice de adelgazamiento al corte, el cual aumenta al aumentar la concentración de pectina. Los valores de viscosidad de las soluciones de pectina representadas en la figura V-4 y con el ajuste del modelo de Cross, dan los valores de las constantes reportadas en la tabla V-2.

TABLA V-2 Valores de las constantes obtenidas utilizando el modelo de Cross para las soluciones de pectina.

Concentración de pectina	k	η_0	N
5% p/v	0.01	0.7	0.78
6% p/v	0.02	3.4	0.73

T

Charcosset y Choplin (1996) estudiaron el comportamiento reológico de soluciones de pectina no-Newtonianas, al igual que en el presente trabajo. Dicho comportamiento fue modelado con el modelo de la ley de la potencia. En este caso, no mencionan haber utilizado algún otro modelo para ajustar sus datos experimentales, pero los valores de ajuste con esta ley de la potencia, son similares a los obtenidos en este trabajo con esta misma ley, ellos obtienen valores promedio para n entre 0.00172 y 0.159 en un rango de velocidad de cizalla entre 20 y 400 s^{-1} y en este trabajo es de 0.045 hasta 0.324 en un rango de velocidad de cizalla entre 10 y 300 s^{-1} .

Pritchard y col. (1995) trabajaron con soluciones de pectina y obtuvieron valores de viscosidad ajustados con el modelo de la ley de la potencia, al igual a los obtenidos por Charcosset y Choplin (1996). Esto puede ser debido a que el

modelo de la ley de la potencia es el más sencillo para realizar ajustes a soluciones no-Newtonianas. En ambos estudios utilizaron pectinas con estructura química parecida y son del mismo proveedor, los resultados obtenidos con la ley de la potencia para ambos casos resultaron muy parecidos a los obtenidos en este trabajo, para las soluciones que presentaron un comportamiento no-Newtoniano.

Evageliou y col. (2005) estudió al igual que los anteriores autores, la reología de soluciones de pectina, obteniendo soluciones no-newtonianas a concentraciones de pectina mayores a 2.9 % p/v. Estos autores no llevaron a cabo un modelado de sus datos reológicos, y no reportan suficientes datos para llevar a cabo una estimación con la ley de la potencia, para de este modo poder hacer una comparación entre sus resultados y los nuestros.

Los resultados anteriores nos ofrecen una excelente referencia para determinar el rango en el cual las soluciones de pectina presentan un comportamiento no-Newtoniano. La diferencia en el modelo de ajuste de viscosidad, puede ser a que los autores no hayan utilizado algún otro modelo de ajuste, ya que en sus estudios no reportan haber empleado otro modelo. La pectina empleada en los experimentos de sus trabajos, eran de diferente peso molecular y estructura química, por lo cual sus resultados pueden variar, ya que como se explicó en el inicio de este trabajo, existen una gran variedad y diversidad de pectinas, en estos casos la composición química cambia y da como resultado que se obtengan propiedades físicas y químicas diferentes (Leroux y col. 2003).

V.2.2 Efecto sobre la viscosidad al adicionar KCl a las soluciones de pectina

El efecto de la fuerza iónica sobre la viscosidad de las soluciones de pectina, en este caso modificada con KCl, son el resultado de las interacciones que una sal presenta en la estructura de la pectina. En la Figura V-5, se presenta el comportamiento que presenta la fuerza iónica sobre la viscosidad en las soluciones de pectina.

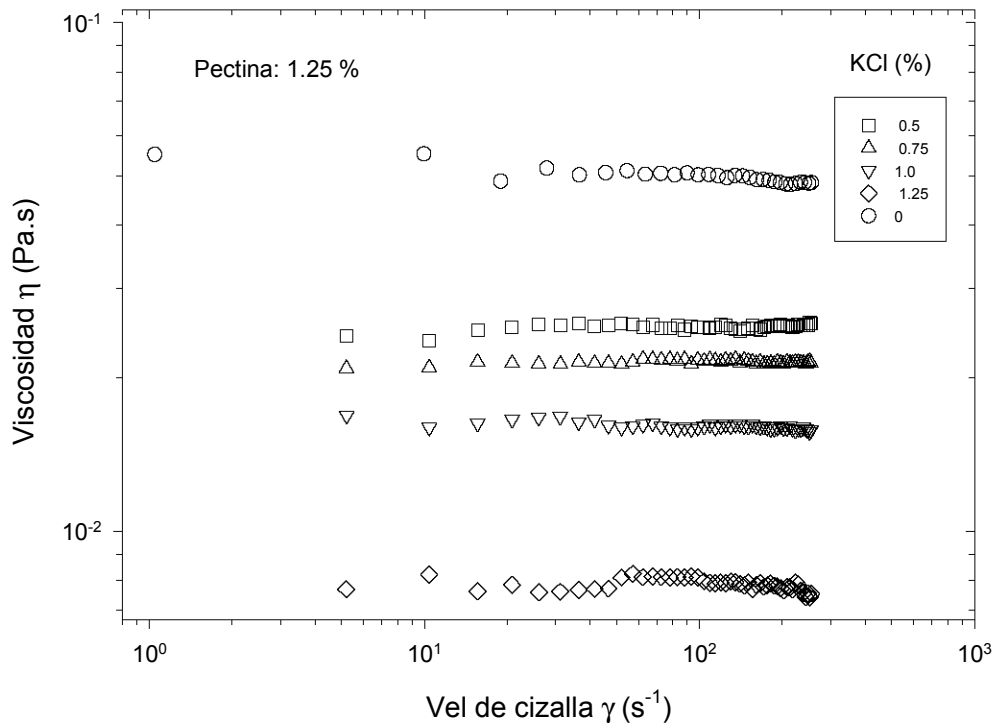


FIGURA V-5 Reología de soluciones de pectina 1.25 % con KCl a diferentes concentraciones

El efecto en la viscosidad de las soluciones de pectina observado por la adición de KCl, esta representado en las soluciones de pectina 1.25 % p/v. La viscosidad de las soluciones disminuyo, a medida que se incrementaba la cantidad de KCl en la solución, hasta en 1 orden de magnitud. En todos los casos estudiados, el efecto resultante fue el mismo al presentado en la figura V-5, pero se eligió esta concentración como muestra, debido a que los valores obtenidos caían en el rango de viscosidad, en el cual la sensibilidad del reómetro se cubría satisfactoriamente. Este resultado de disminución de viscosidad, se ve reflejado en un menor gasto de bombeo de las soluciones tratadas con KCl. Debido a que la viscosidad es directamente proporcional a la cantidad de energía que se requiere para poder mover un fluido. Cuando la viscosidad es baja, el deslizamiento de la

bomba será mucho mayor al que se tiene con un líquido más viscoso, lo que reduce la capacidad nominal de la bomba y la energía que consume (Neerken y Parsons, 1984). Estos resultados pueden ser entendidos, bajo el hecho de que algunos polisacáridos en concentraciones bajas disminuyen su viscosidad, cuando se encuentran bajo la influencia de alguna sal (Mesbahi y col., 2005).

También se observa que las soluciones tratadas con KCl no presentan ningún cambio en su comportamiento reológico (de tipo Newtoniano), lo que determina que la fuerza iónica por sí misma, provoca cambios en el valor de la viscosidad de las soluciones de pectina, pero no en el tipo de comportamiento reológico (Evageliou y col., 2005), lo cual es muy útil para el manejo y modelado de las soluciones de pectina que sean influenciadas por la fuerza iónica

V.2.3 Efecto sobre la viscosidad al adicionar isopropanol a las soluciones de pectina

El efecto sobre la viscosidad al adicionar isopropanol a las soluciones de pectina, se presenta en la Figura V-6. La viscosidad de las soluciones sigue un comportamiento no-Newtoniano de tipo pseudoplástico. Este comportamiento es diferente al observado cuando solo se adicionó KCl. Las soluciones tratadas con este alcohol, en una concentración de 10 % v/v, presentan un comportamiento similar al observado en las soluciones influenciadas por el KCl. Esto es que a esta concentración de isopropanol (10 % v/v) la respuesta reológica de la solución de pectina sigue siendo Newtoniana. Al ir incrementando la concentración de isopropanol en las soluciones de pectina, la respuesta reológica de las soluciones de pectina cambia al pasar de soluciones Newtonianas a soluciones no-Newtonianas del tipo pseudoplástico.

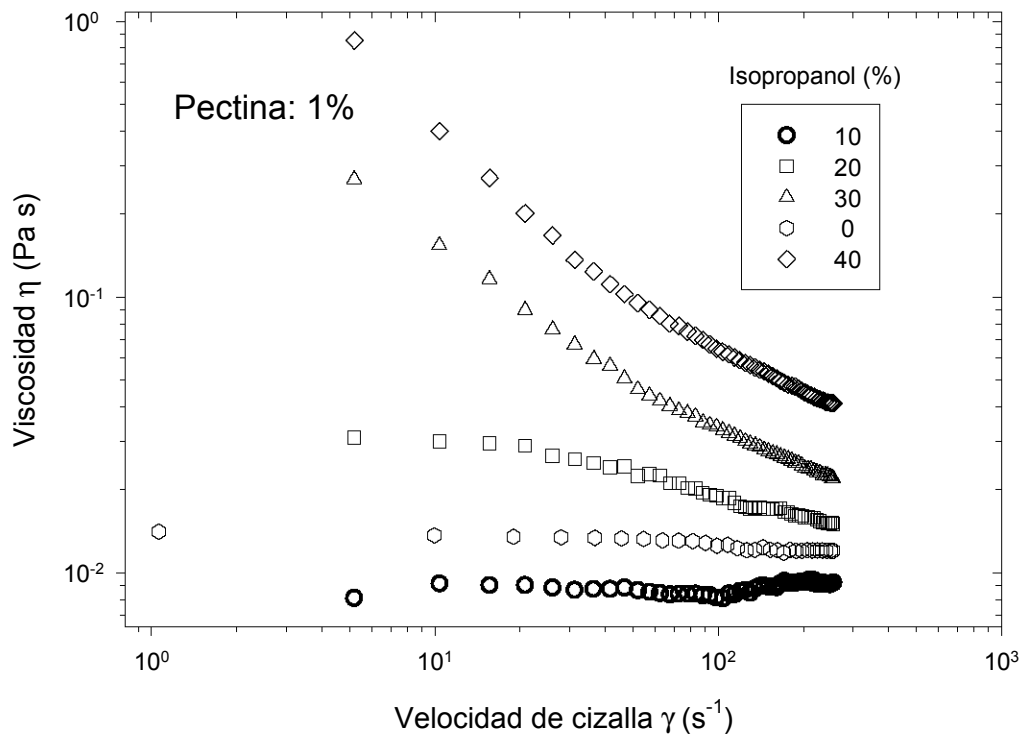


FIGURA V-6 Reología de solución de pectina 1.0 % con isopropanol a diferentes concentraciones (v/v)

Como los reogramas de la Figura V-6 lo sugieren, las soluciones de pectina con mayor contenido de isopropanol, presentan un comportamiento pseudoplástico. Tal efecto es observado en todas las soluciones tratadas con isopropanol. En estos casos, la viscosidad es altamente dependiente de la velocidad de cizalla. Este efecto se va incrementando a medida que se incrementa la concentración de isopropanol (ver Figura V.6). Estos resultados sugieren que la molécula de pectina tiende a compactarse por la presencia del alcohol (Cho y col., 2003). Es preciso mencionar en este punto que, las concentraciones de alcohol empleadas para precipitar y separar la pectina no dependen de la concentración del polímero. En consecuencia, es de esperarse que, a medida que la concentración de alcohol

aumenta, la molécula tiende a cambiar su conformación hasta volverse compacta y precipitar a altas concentraciones de alcohol (Michel y col., 1985; Arsalan, 1995).

En un intento por encontrar algún efecto diferente al presentado anteriormente, se estudió la adición de alcohol y KCl, simultáneamente. Tal tratamiento dio como resultado efectos diferentes en la reología de las soluciones, a los presentados cuando el KCl y el alcohol fueron empleados de manera separada. La adición de isopropanol en las soluciones de pectina conteniendo KCl dio como resultado un comportamiento pseudoplástico en la viscosidad de las soluciones y tal efecto es cada vez más notorio conforme la concentración de los tres componentes aumentaba en la solución. El efecto resultante con la combinación de los 3 componentes se vuelve cada vez más drástico y notorio que cuando la perturbación fue realizada exclusivamente con el alcohol, llegando a tener en la mayoría de los casos, soluciones no homogéneas, que impiden una correcta medición de la viscosidad.

V.3 Ultrafiltración de las soluciones de pectina

V.3.1 Condiciones de operación

El diseño experimental aplicado en los experimentos de ultrafiltración se detalla a continuación. Las condiciones de temperatura (25° C), presión (20 psia) y volumen de solución (500 ml) se mantuvieron constantes para todos los experimentos. Estas condiciones fueron empleadas en los dos diferentes tipos de membranas de ultrafiltración usadas. Los tiempos resultantes en la ultrafiltración de las soluciones, fueron en gran medida determinados por los flujos de permeación (ultrafiltración) obtenidos para todas las diferentes soluciones. Es decir, el tiempo

en el cual se lograba obtener la cantidad de permeado necesario para dar por concluido el experimento de ultrafiltración, era determinado por el grado de permeación que presentaran las diferentes soluciones y por la concentración a la cual se pretendía llevar la solución (ver figura V-7).

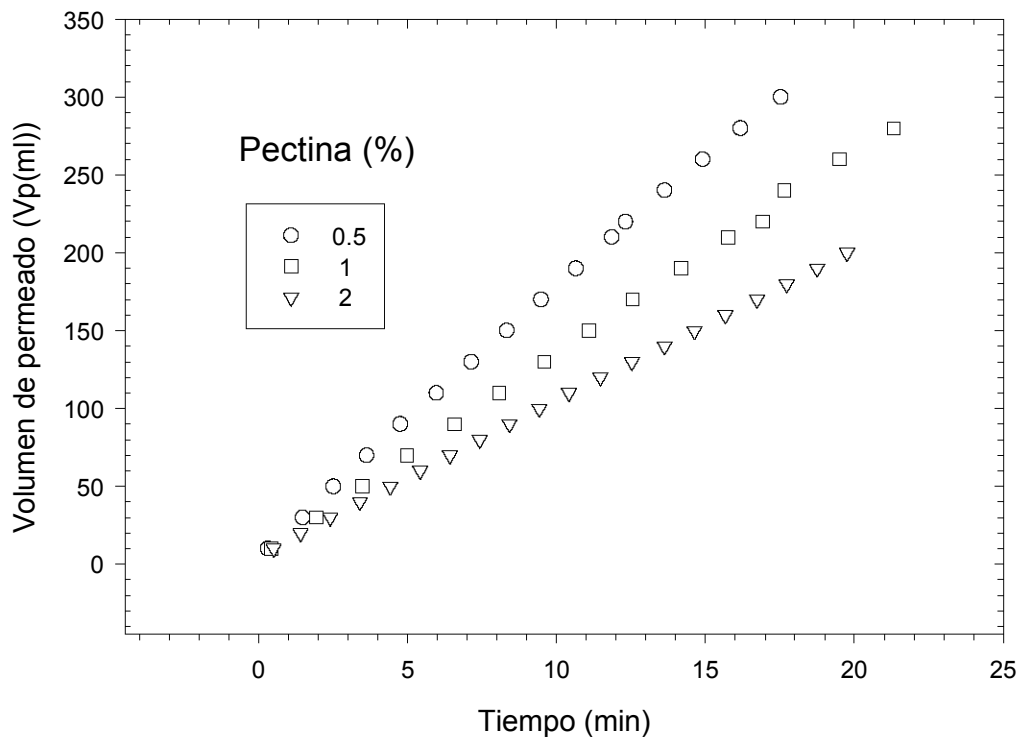


FIGURA V-7 Evolución del volumen de permeado en función del tiempo al que se sometieron las soluciones de pectina de diferentes concentraciones, en el sistema de fibras huecas en el proceso de ultrafiltración.

Se realizaron dos diferentes tipos de experimentos de ultrafiltración, el primero de ellos fue a concentración constante, es decir, la concentración de la solución en el recipiente de almacenamiento se mantuvo constante durante todo el período de ultrafiltración. Esto se lograba adicionando el permeado obtenido en la probeta al recipiente de almacenamiento (cada que se obtenían 5 ml de permeado). De esta manera, se mantenía la concentración constante. Esto se hacía, hasta que se alcanzaba un valor de tiempo constante, para cada 5 ml de permeado obtenido. En ese momento se determinó el valor del estado estable (el cual está definido como el estado en el cual el valor del flux permanece constante al paso del tiempo) en el proceso de ultrafiltración.

En los siguientes experimentos, se medía el tiempo de ultrafiltración, pero las condiciones de estado estable ya no se mantuvieron. Es decir, la cantidad de permeado obtenido ya no se regresaba al recipiente de almacenamiento, por lo tanto, la concentración en el tanque iba aumentando conforme avanzaba el tiempo de operación del equipo. Esta concentración era llevada de 1.5 hasta 2 veces el valor de su concentración original. Dicha concentración era el resultado del tiempo de operación. Para soluciones con altos flujos de permeado, el valor final de la concentración era de hasta de 2 veces su valor original; sin embargo, para soluciones con bajos flujos de permeado, el valor máximo de concentración llegó a ser hasta 1.5 veces su valor original.

V.3.2 Efecto de la concentración de pectina sobre el flux en el proceso de ultrafiltración

Los resultados de flux para las soluciones conteniendo diferentes concentraciones de pectina se presentan en las figuras V-8 y V-9. Se puede observar que el flux

disminuye en forma directa conforme la concentración de pectina aumenta en las soluciones. Esto significa que la concentración de las soluciones, afecta directamente en la caída del flux de permeado en el proceso de ultrafiltración.

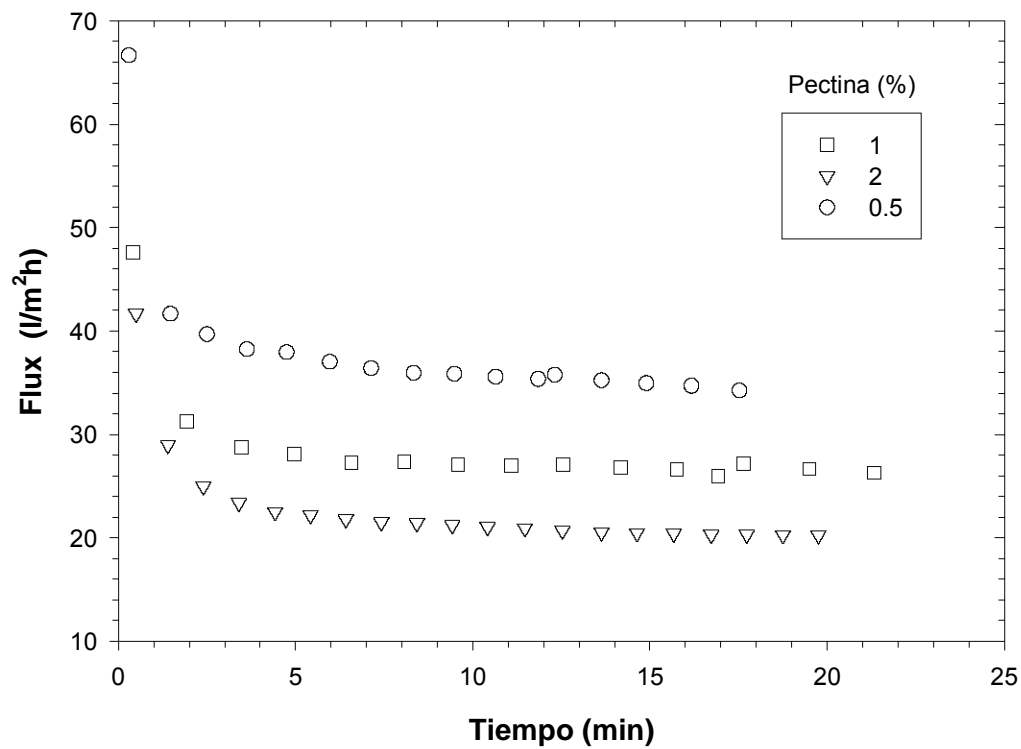


FIGURA V-8 Efecto de la concentración de pectina en el rendimiento obtenido (flux) durante el proceso de UF, en el equipo de fibras huecas.

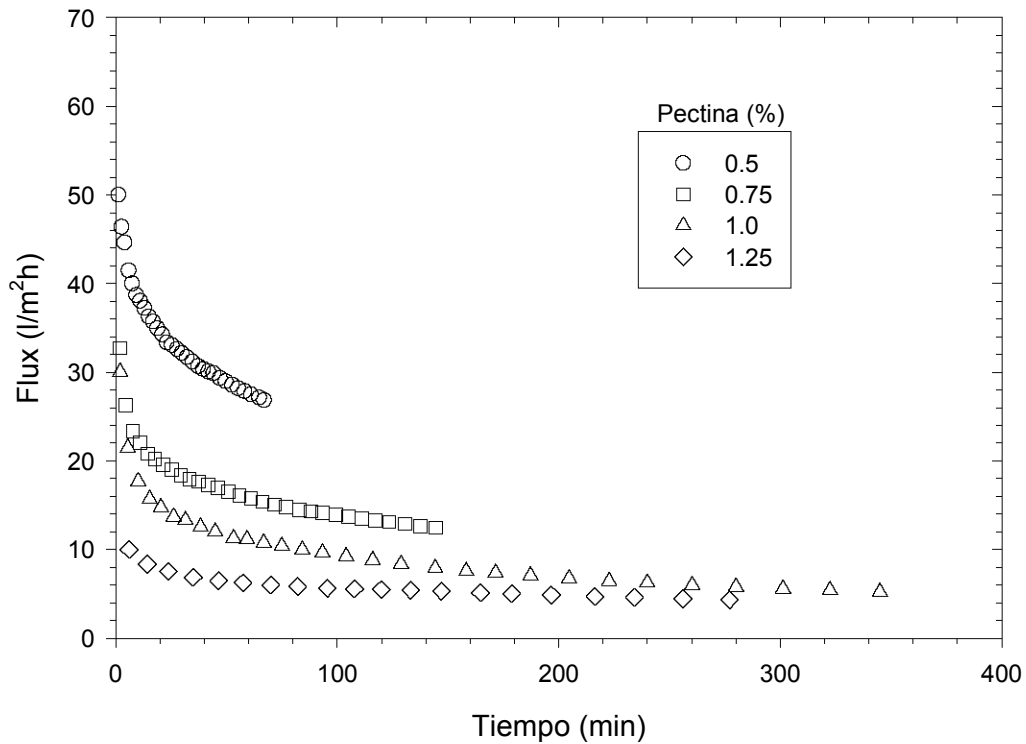


FIGURA V-9 Efecto de la concentración de pectina en el rendimiento obtenido (flux) durante el proceso de UF, en el equipo de un solo canal.

Como puede ser observado en las dos gráficas, las soluciones de pectina alcanzan un valor diferente de estado estable para los dos diferentes tipos de membranas empleadas. Esto debido principalmente a el área efectiva de filtrado, la cual es mayor en el equipo de fibras huecas, así como la velocidad del fluido a través de la membrana, la cual llega a ser hasta 10 veces menor en el equipo de un solo canal, debido principalmente a la capacidad del equipo, el cual fue diseñado para menores cantidades de fluido, comparado con el de fibras huecas. Con estas diferentes características, es de esperarse un diferente desempeño en

el proceso de ultrafiltración. En este caso, como puede ser observado en las figuras V-8 y V-9, la membrana de fibras huecas alcanza el estado estable en un menor tiempo. A su vez, se puede observar el valor del flux que alcanzan las dos diferentes geometrías en el estado estable, el cual es más alto en el de fibras huecas, comparado con el que alcanza el equipo de un solo canal. De la misma manera puede ser observado, para una solución de 0.5 % de pectina p/v, que el valor de estado estable en la membrana de fibras huecas es alcanzado en un tiempo de 15 minutos y en la de un solo canal, el tiempo se prolonga hasta 67 minutos. Por otro lado, el valor de flux para la misma solución en el equipo de fibras huecas es de 35 L/m²s y para el otro equipo, de 27 L/m²s. Ello hace ver en apariencia a la membrana de fibras huecas como una mejor opción de equipo para este sistema de ultrafiltración.

Otra situación que propicia estas diferencias, es el empaquetado de la membrana, ya que mientras que en la de fibras huecas el fabricante asegura retener como mínimo el 90% de las partículas que están comprendidas en el tamaño que asegura no pasan través de la misma, el fabricante de la membrana de un solo canal, asegura que el 99 % de las partículas son retenidas. Esto hace una diferencia, si se considera el efecto de taponamiento sobre la membrana, cuando se tienen tamaños de poro más pequeños. Esta característica facilita el fenómeno de polarización sobre la superficie de la membrana y dificulta el proceso de filtrado a través de la membrana en el proceso. Todos los valores reportados hasta el momento, son en soluciones de pectina sin adición de alguna sal o alcohol.

Los valores de estado estable obtenidos por Charcosset y Choplin (1996) para soluciones de pectina, fue de 10 minutos. El tiempo que empleaban Sulaiman y col., (2001), para alcanzar el estado estable en soluciones de pectina era de 20-40 minutos. Lo que hace que la membrana de fibras huecas sea la más cercana a las empleadas por estos autores. En tal caso, las membranas que ellos ocuparon eran de mayor área efectiva de filtrado y con velocidades tangenciales mayores a las aquí descritas para este trabajo, lo cual, como es de esperarse, a mayor velocidad

y mayor área efectiva de filtrado, el estado estable se alcanza en un menor tiempo de operación, como lo sucedido en este trabajo para las dos membranas utilizadas

La concentración de pectina en las diferentes soluciones procesadas por ultrafiltración con ambas geometrías, dio como resultado que, a mayor concentración de pectina, se obtiene un estado estable en mayor tiempo. El flux obtenido es menor conforme aumenta la concentración de pectina. Estos resultados concuerdan con los reportados por Pitchard et al., (1995); Charcosset y Choplin, (1996); Sulaiman et al., (2001) y Cho et al., (2003).

V.3.3 Efecto de la velocidad axial sobre el flux de permeado para soluciones de pectina

La velocidad axial a través de las dos diferentes membranas de ultrafiltración fue estudiada empleando diferentes velocidades. Dichas velocidades fueron elegidas en función de las características de cada membrana y de acuerdo a las velocidades recomendadas por el fabricante de las mismas. Los experimentos fueron llevados a cabo bajo un régimen de flujo laminar y con un flux en estado estable (figuras V-10 y V-11). El estado estable fue alcanzado en tiempos establecidos anteriormente, cuando se estudió el efecto de la concentración de la pectina en las soluciones (figuras V-8 y V-9). Los resultados fueron representados a través de un análisis de regresión lineal y son resumidos en la tabla V-3. En este caso se observa que la velocidad axial es otro de los factores que afectan a la ultrafiltración. Como se puede ver en las figuras V-10 y V-11, a mayores velocidades de flujo tangencial, se obtienen mayores flujos de permeado.

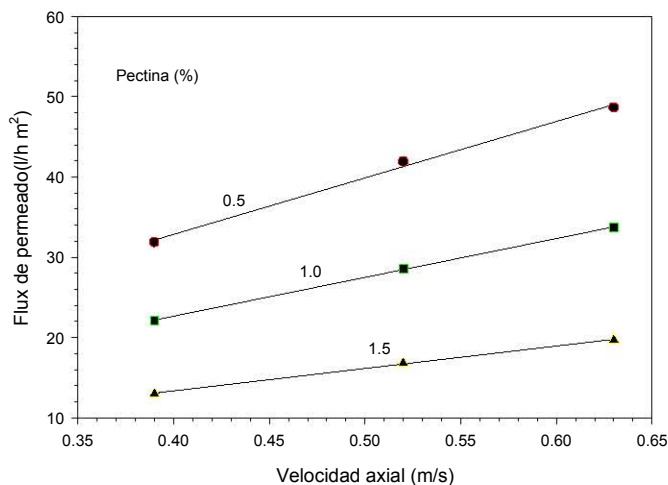


FIGURA V-10 Efecto de la velocidad axial sobre el flux de permeado en las soluciones de pectina. Equipo de fibras huecas. Las líneas continuas representan el ajuste con una regresión lineal.

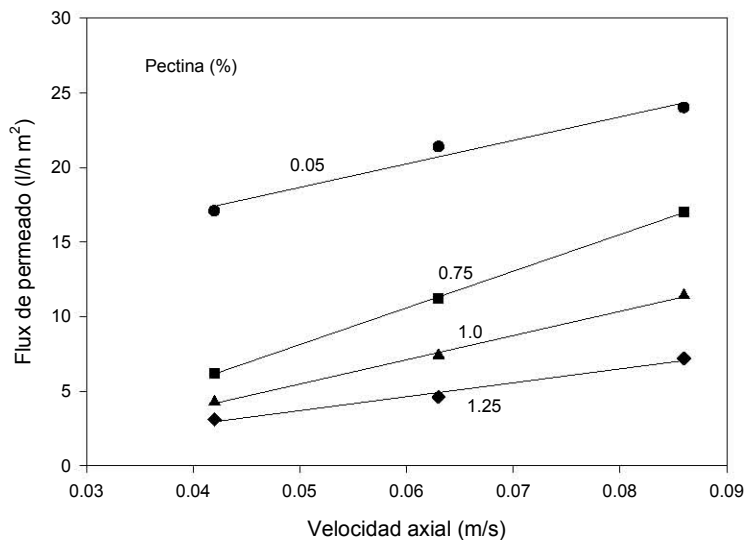


FIGURA V-11 Efecto de la velocidad axial sobre el flux de permeado en las soluciones de pectina. Equipo de un solo canal. Las líneas continuas representan el ajuste con una regresión lineal.

La fórmula empleada para obtener los valores reportados en la tabla V-8 para la regresión lineal es la siguiente:

$$flux = h_0 + (A).(Concentración)$$

TABLA V-3 Datos de la regresión lineal para diferentes velocidades axiales en las soluciones de pectina.

Geometría	Concentración	h_0	A	V_{min}	V_{max}
Fibras	0.5%	4.78	70.2	0.39	0.63
Huecas	1.0%	3.30	48.4	0.39	0.63
	1.5%	2.15	28.0	0.69	0.63
Membrana de un solo Canal	0.5%	10.81	157.0	0.042	0.086
	0.75%	-4.18	246.0	0.042	0.086
	1.0%	-2.65	162.5	0.042	0.086
	1.25%	-0.99	93.5	0.042	0.086

Donde:

h_0 = Constante para cada concentración

A = Pendiente de la velocidad axial

V_{min} = Velocidad mínima de operación en el equipo de UF

V_{max} = Velocidad máxima de operación en el equipo de UF

Con los datos de la tabla V-8, es posible estimar el flux de permeado para soluciones de pectina, cuyas velocidades de operación y concentración de las soluciones estén comprendidas entre los rangos dados en las tablas respectivas. Esto para determinar el flux que se obtendría al cambiar la velocidad de operación del equipo de UF. No es recomendable extrapolar datos, debido principalmente a que no se puede asegurar el comportamiento de las soluciones fuera de los rangos estudiados.

Charcosset y Choplin (1996) trabajaron con soluciones de pectina a diferentes velocidades axiales, pero sus velocidades (para soluciones de concentraciones similares), fueron mucho mayores que las empleadas en este trabajo. Esto debido al tipo de membrana que utilizaron, pero aun a pesar de ello, los resultados de flux obtenidos son muy similares a los obtenidos en este trabajo. Estos autores obtuvieron valores de flux para concentraciones de pectina 0.5 % p/v entre 20 y 50 L/h.m² y velocidades axiales en un rango comprendido de 2 y 4 m/s, mientras en este trabajo se obtuvieron valores entre 17 a 23 L/hr.m² para el de un solo canal y entre 30 y 50L/hr.m² para el de fibras huecas.

Pritchard y col. (1995), por su parte, obtuvieron valores para el flux en un rango de 50 y 100 L/hr.m² para velocidades comprendidas entre 0.375 y 1.125 m/s, y concentraciones de pectina de 1.0 % (aunque en este caso su membrana era de tipo de placa y marco y la pectina utilizada era diferente). Aun con todo y esto, teniendo velocidades para esa concentración menores a la de éstos autores, el flux obtenido en nuestro caso fue entre 3 y 10 L/h.m² (para la membrana de un solo canal) y de entre 22 y 32 L/hr.m² (para el sistema de fibras huecas). Lo anterior demuestra que los valores de permeación obtenidos en este trabajo son bajos, comparados con los obtenidos por estos investigadores. Lo cual es debido a como se menciona en la tabla II-1, las membranas de marco y placa tienen un mejor desempeño en el flux de permeado que las utilizadas en este trabajo.

Pritchard y col. (1995) así como Charcosset y Choplin (1996), reportan, al igual que en el presente trabajo, que la velocidad axial es un factor que afecta el flux de ultrafiltración en soluciones de pectina. A mayores velocidades axiales de operación se obtienen mayores flujos de permeado, lo que concuerda con los resultados de Agashichev y Falalejev (2000), en el cual proponen un modelo para predecir el flux de soluciones de fluidos no-Newtonianos y en el cual, la velocidad axial de operación es una de las variables que afectan el flux de las soluciones que se sometán a un proceso de ultrafiltración.

V.3.4 Efecto de la concentración de pectina en el proceso de ultrafiltración de soluciones, de acuerdo al modelo de polarización.

En las figuras V-12 y V-13 se presentan los resultados flux de permeado para las dos geometrías y la representación del modelo de polarización de la concentración. Como se puede apreciar, en ambos casos el flux disminuye conforme aumenta la concentración de pectina. La concentración de polarización (C_w) se estima extrapolando los resultados para el caso $J = 0$ (Es el caso en el cual no existe transferencia de masa, por lo cual el flux es igual a 0) . De estas figuras, es claro que el modelo de polarización de concentración no representa adecuadamente los datos experimentales en todo el rango estudiado. Esto quiere decir que para concentraciones de pectina mayores a 1.5 % p/v se observa una desviación de la linealidad. Esta desviación es función de la velocidad empleada.

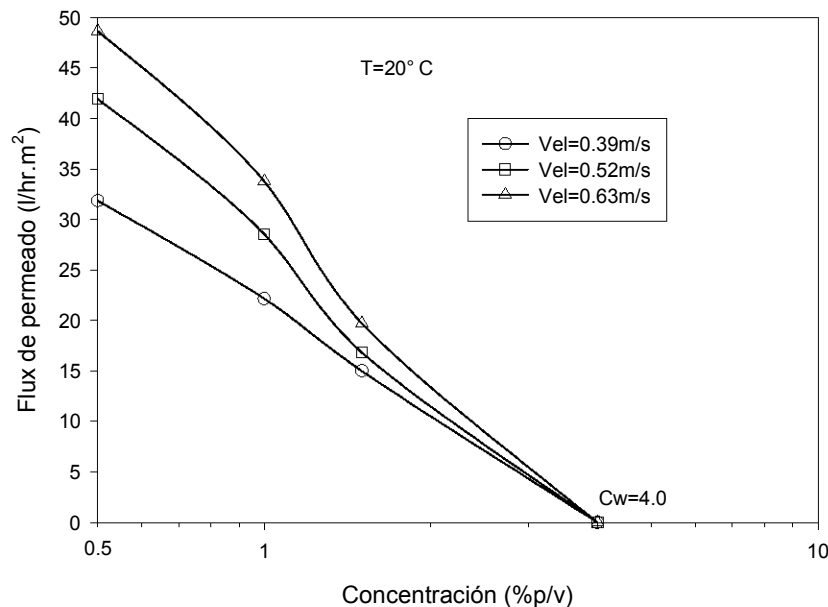


FIGURA V-12 Representación del modelo de polarización para el módulo de fibras huecas para soluciones de pectina.

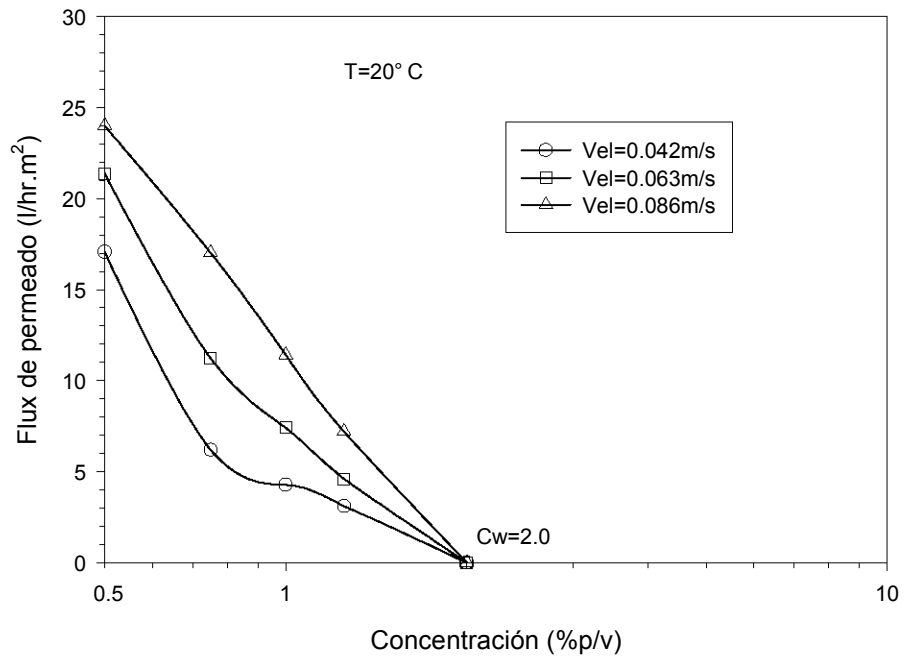


FIGURA V-13 Representación del modelo de polarización para el módulo de un solo canal para soluciones de pectina.

En la figura V-12, la cual es para el módulo de fibras huecas, se obtiene un valor de concentración para el modelo de polarización de $C_w = 4.0$ y en la figura V-13 (correspondiente al sistema de un solo canal), se obtiene un valor de $C_w = 2.0$. Esto es que a estas concentraciones de pectina, junto con la velocidad axial comprendida entre los rangos estudiados y el módulo correspondiente, el flux obtenido será igual a 0. Con estos resultados, se dice que el valor de C_w para el caso $J=0$, es dependiente del tipo de membrana empleada y la velocidad axial que

pueda soportar la membrana. Por lo tanto el valor de C_w cambiará de acuerdo a estos factores principalmente.

Pritchard et al. (1995) estudiaron el fenómeno de la polarización de la concentración en soluciones de pectina y en su estudio reporta para el caso $J=0$ un valor de $C_w = 40$. Este valor es al menos 10 veces mayor al obtenido en nuestro estudio para el sistema de fibras huecas y con velocidades hasta 2 veces mayores a las utilizadas en nuestro sistema. Para el sistema de un solo canal, el valor de C_w es 20 veces menor al obtenido por Pritchard y col. (1995). Sin embargo, la velocidad de operación a la cual trabajaron era al menos 10 veces mayor a la de este trabajo. Esto quiere decir que la velocidad y el tipo de membrana son 2 factores importantes en el fenómeno de polarización de la concentración, en la ultrafiltración de soluciones.

Charcosset y Choplin (1996) estudiaron este efecto para las soluciones de poliacrilamida, xantana y pectina. Reportan un valor de $C_w = 3.0$ para $J=0$ en las soluciones de poliacrilamida, un valor de $C_w = 5.0$ para $J=0$ en las soluciones de xantana, pero no lograron obtener el C_w para $J=0$ en las soluciones de pectina. Ellos reportan que esto se debió al rango de operación de su estudio, en el cual la gráfica obtenida y de acuerdo al modelo de polarización de la concentración, no es posible obtener el valor de C_w para el caso $J=0$. Ellos realizaron su trabajo con una membrana tubular, la cual operaba a velocidades axiales mayores a las estudiadas en este trabajo.

Parvatiyar (1998) estudió el fenómeno de transferencia de masa en fluidos Newtonianos y no-Newtonianos con flujo turbulento en el proceso de UF, esto con el fin de reducir el fenómeno de polarización de la concentración en la ultrafiltración de soluciones. Él propone este tipo de flujo para reducir la tendencia de las soluciones a alcanzar el valor $J=0$ en concentraciones cada vez mayores de

soluciones tratadas y la formación de la capa de gel, la cual se propicia en el fenómeno de ultrafiltración. En su estudio sugiere que con un flujo laminar, el valor de $J=0$ llegará a alcanzarse rápidamente, como el obtenido en este estudio, debido principalmente a que éstas condiciones de operación son propicias para alcanzar el taponamiento de las membranas y por lo tanto no se lleva a cabo la transferencia de masa. Finalmente, con los experimentos realizados en este trabajo y con lo reportado en la literatura, se concluye que para disminuir al máximo el fenómeno de la polarización de la concentración, es importante tener flujo turbulento y altas velocidades axiales de operación en el equipo, para reducir al mínimo el riesgo de taponamiento de la membrana.

V.3.5 Efecto del KCl sobre el flux en ultrafiltración de soluciones de pectina

En la figura V-14 se pueden observar curvas típicas de (t/V_p) contra V_p para el cálculo de la resistencia específica de la membrana, (ver sección de antecedentes). Para fines de comprensión del cálculo de la resistencia específica de la membrana, se detalla este procedimiento en el siguiente párrafo. Es importante destacar que el valor de la pendiente es el que nos lleva a realizar el cálculo de α_P y dicho valor presenta un resultado distinto, para soluciones de diferente concentración.

Con los datos de $V_p(\text{ml})$ y t/V_p , se crea la Figura V-14 y se realiza una regresión lineal, obteniendo la pendiente y la constante, el valor de la pendiente es igual a $\alpha_P C_B \mu / A^2 \cdot P$ ($\text{s} \cdot \text{m}^{-6}$). Sustituyendo los datos conocidos de concentración, viscosidad, área de transferencia de masa de la membrana y la presión, se despeja α_P y se obtiene el valor de la misma. En la Tabla V-4 se presentan los

valores de los coeficientes obtenidos mediante regresión de los datos de la figura V-14.

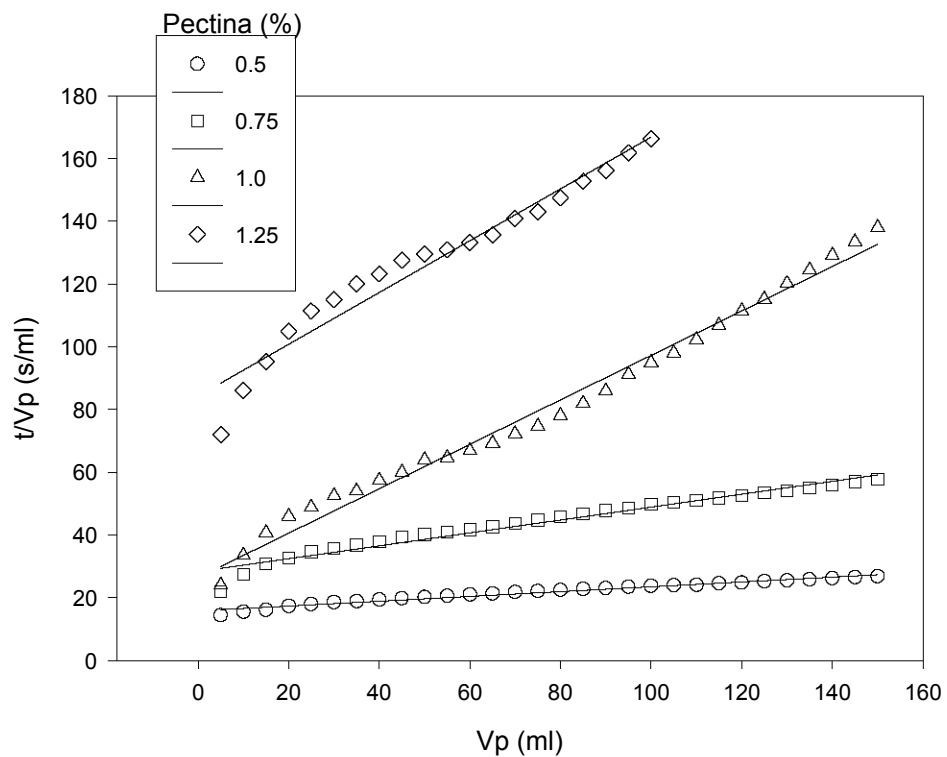


FIGURA V-14. Curvas típicas de (t/V_p) contra V_p obtenidas de la ultrafiltración de soluciones de pectina con el equipo de un solo canal.

Tabla V-4. Datos obtenidos de la regresión lineal realizada a los valores de la Figura V-14 para diferentes concentraciones de pectina.

	Pectina (%)			
<i>Coefficientes</i>	0.5	0.75	1.0	1.25
$\mu R_m \bullet PA (s \cdot m^{-3})$	15.87	28.31	26.42	84.33
$\alpha_P C_B \mu / A^2 \bullet P (s \cdot m^{-6})$	0.08	0.21	0.71	0.83
r^2	0.97	0.96	0.99	0.95

Cuando se agregó KCl a las soluciones de pectina, se pudo observar un incremento significativo en el valor de α_P (Tabla V-5) y consecuentemente se obtienen valores de flux de permeación más bajos durante la ultrafiltración (Figura V-15) que los obtenidos sin agregar KCl. Esto se observó en todo el rango probado de pectina con KCl. Efectos similares fueron observados en la ultrafiltración de soluciones de xantana tratadas con KCl realizados por Balderas (2002). Estos resultados sugieren que el mayor ordenamiento de las moléculas debido a la presencia de la sal, afecta significativamente la estructura de la capa de polarización depositada sobre la membrana durante la ultrafiltración. Lo anterior coincide con los resultados obtenidos por Sulaiman y col. (2001) en la ultrafiltración de pectina tratada con diferentes concentraciones de glucosa. El KCl en la solución acarrea dos efectos diferentes. El primero, la disminución en la viscosidad de la solución (como se puede ver en la figura V-5) y, el segundo, un incremento en la α_P de las soluciones. Este segundo efecto, es el que reduce directamente el flux de UF de las soluciones de pectina, por lo cual no se logra el objetivo de mejorar el tiempo de filtrado en el proceso de UF.

TABLA V-5 Resistencia específica de la membrana y flux obtenido durante la ultrafiltración de soluciones de pectina conteniendo KCl.

Pectina (% p/V H ₂ O)	KCl (% p/V H ₂ O)	Resistencia específica $\alpha_p \text{ e-3(Kg.m)}^{-1}$	Flux volumétrico constante (l/m ² -h)	Estado físico de la solución
0.5	---	3.49	21.4	
0.75	---	2.1	11.2	
1.0	---	3.3	7.4	
1.25	---	1.0	4.6	
0.5	0.5	21.4	14.8	
0.5	0.75	29.2	11.9	
0.5	1.0	73.2	10.2	
0.5	1.25	54.1	9.7	
0.75	0.5	22.2	7.1	
0.75	0.75	39.6	6.3	
0.75	1.0	122.7	5.6	
0.75	1.25	295.7	4.6	
1.0	0.5	24.3	6.6	
1.0	0.75	20.2	6.1	
1.0	1.0	35.5	5.8	
1.0	1.25	59.1	5.3	
1.25	0.5	15.4	4.0	
1.25	0.75	29.8	2.9	
1.25	1.0	98.0	2.4	

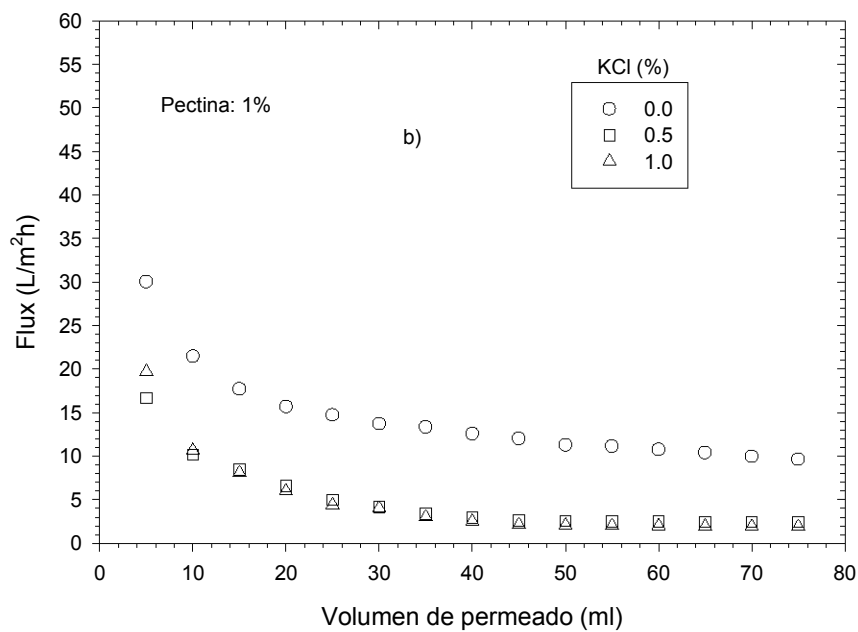
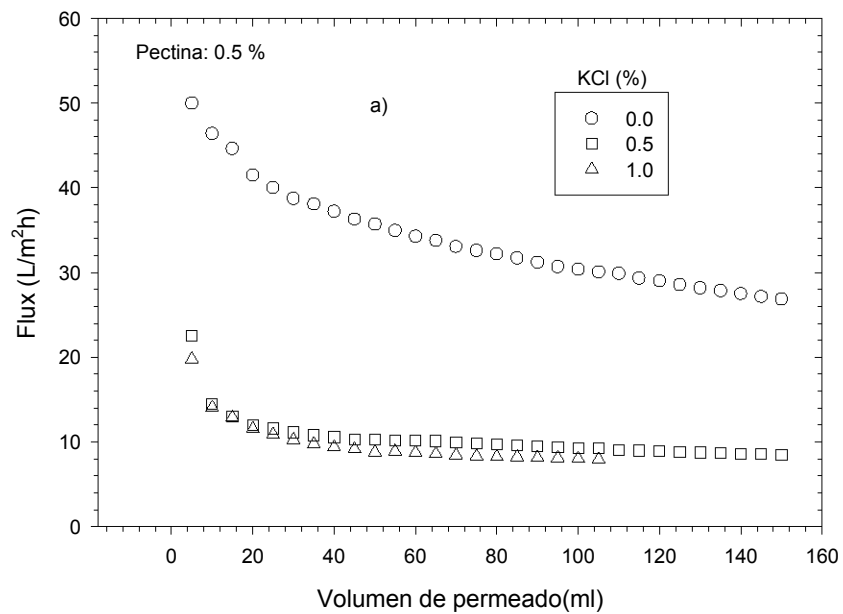


FIGURA V-15 Flux de soluciones de pectina tratadas con KCl

a) Soluciones 0.5 % p/v, b) Soluciones 1.0 % p/v. Membrana de un solo canal.

V.3.6 Efecto del isopropanol sobre el flux en ultrafiltración de soluciones de pectina

Cuando se agrega isopropanol a las muestras, se obtienen valores de flux de permeación más bajos que los obtenidos para las soluciones de pectina sin ningún tratamiento (Figura V-16). También el valor de α_P para concentraciones de pectina menores a 1 %, disminuye conforme la concentración de pectina e isopropanol aumenta (Tabla V-6); mientras que para concentraciones mayores a 1 % de pectina, α_P aumenta al ir incrementando la concentración de isopropanol. Por ejemplo, la resistencia específica de la membrana cuando se procesa la solución de pectina (0.5 % p/v) con isopropanol (20 % v/v) es casi 14 veces mayor que la misma solución de pectina sin isopropanol y esta a su vez es casi 4 veces mayor que con isopropanol (50 % v/v). Este efecto va disminuyendo progresivamente conforme la concentración de pectina va aumentando (tabla V-6). Como una consecuencia de lo anterior, a medida que se va incrementando la concentración de isopropanol en las soluciones, se obtiene una disminución en el flux de permeado de ultrafiltración, a las diferentes concentraciones de pectina probadas.

Las soluciones conteniendo isopropanol presentaron una apariencia viscosa y de gel (estados físicos I – IV, ver figura V-1). Cho et al. (2003) encontró los mismos efectos para las soluciones de pectina con etanol. Por lo tanto, la caída adicional en el flux de la membrana cuando se procesan las soluciones conteniendo isopropanol indica que la capa de polarización formada en la superficie de la membrana posee una estructura de gel, la cual favorece una mayor resistencia al flux. Resultados como estos, fueron reportados por Elysee-Collen y col. (1997a; b) para proteínas y por Balderas (2002) para xantana.

A partir de estos resultados puede decirse que la adición tanto de KCl como de isopropanol, inducen cambios estructurales en la pectina en solución. Estos cambios aumentan la resistencia de la capa de polarización formada en la membrana en el proceso de ultrafiltración.

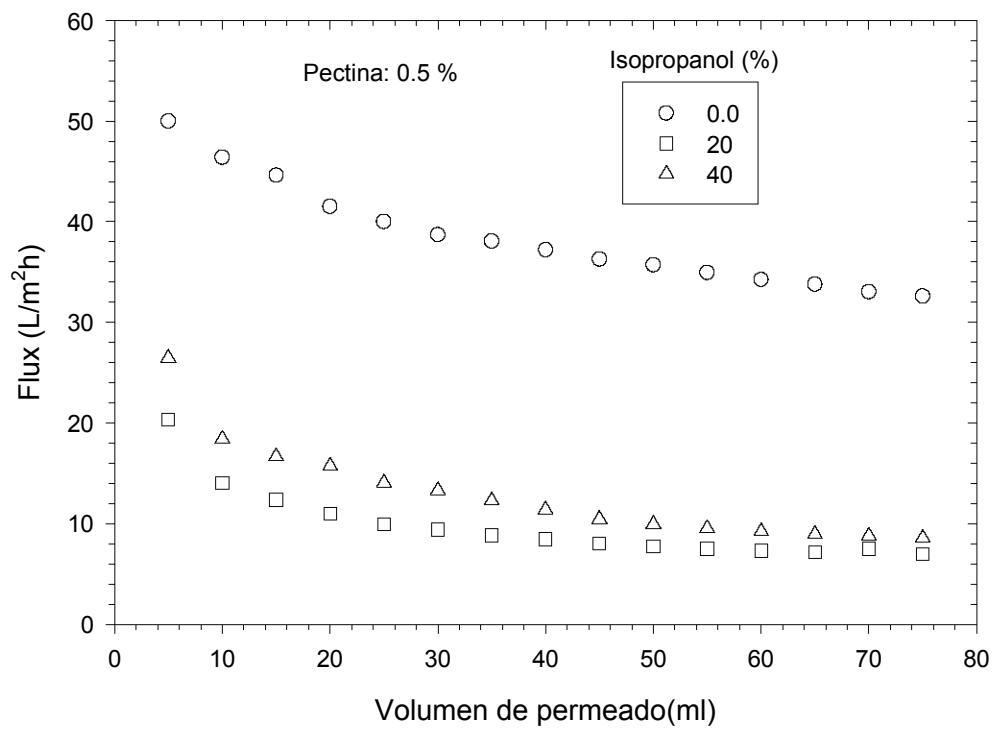


FIGURA V-16 Flux de soluciones de pectina tratadas con isopropanol.
Membrana de un solo canal.

TABLA V-6 Resistencia específica de la membrana y flux obtenido durante la ultrafiltración de soluciones de pectina conteniendo isopropanol.

Pectina (% p/V H ₂ O)	Isopropanol (% V/V)	Resistencia específica $\alpha_p \cdot 10^{-3} (\text{Kg.m})^{-1}$	Flux constante (l/m ² -h)	Estado físico de la solución
0.5	---	3.49	21.4	I
0.75	---	2.10	11.2	I
1.0	---	3.25	7.4	I
1.25	---	1.01	4.6	I
0.5	20	48.8	9.9	I
0.5	30	20.5	9.9	I
0.5	40	15.2	9.5	I
0.5	50	13.4	9.4	I
0.75	20	7.23	8.7	I
0.75	30	5.81	7.8	II
0.75	40	4.43	6.4	II
0.75	50	2.43	6.2	II
1.0	20	4.43	7.4	I
1.0	30	8.56	6.5	II
1.25	20	3.84	4.5	I
1.25	30	4.43	3.7	II

V.3.7 Efecto combinado de KCl e isopropanol en la ultrafiltración de soluciones de pectinas

El efecto combinado de KCl y del isopropanol en la estructura de la pectina en solución, se evaluó también en términos del impacto en la resistencia específica de la membrana y del rendimiento en el flux obtenido en la ultrafiltración. Algunos valores de α_P obtenidos a las diferentes concentraciones, se presentan en la tabla V-7. En la tabla se pueden observar que la combinación de los solutos adicionados en las condiciones estudiadas reporta los valores más altos de α_P . Existen valores de α_P menores (en algunos casos, como los que se tienen con concentraciones de isopropanol de 20%) a los que se presentan con soluciones de pectina sin ningún pretratamiento. Pero aún así, por la naturaleza de la pectina a formar geles fácilmente, el flux en la ultrafiltración es menor y llega a formarse en algunos casos un gel, después de haber ultrafiltrado el 10 % de la solución problema, creando de este modo problemas de taponamiento de la membrana y bloqueando completamente el paso de la solución a través de la membrana. Consecuentemente, los valores en el flux de ultrafiltración, cuando se procesaron estas soluciones, fueron bajos, como puede verse en la figura V-17.

Estos resultados indican que los precipitados que se forman cuando se combinan bajas concentraciones de KCl y de isopropanol (producto de una transición en la solubilidad debido a cambios en la afinidad polímero-solvente) presentan en general la mayor resistencia al flux al ser depositados en la superficie de la membrana. Estos resultados son similares a los obtenidos por Elysee-Collen y Lencki (1997a, b; 1999), quienes observaron que las apariencias de agregados densos, suaves tipo gel, formaron películas de polarización de alta resistencia al flux cuando se procesaron gelatina, ovo-albumina y BSA, respectivamente. También son similares a los resultados reportados por Balderas (2002), en cuyo estudio reporta los mismos efectos que los reportados por Elysee-Collen y Lencki (1997a, b; 1999) para soluciones de xantana afectada por KCl e isopropanol. En

su estudio reporta un incremento en α_P y una disminución en el flux de las soluciones.

Los datos experimentales presentados en la tabla V-7, muestran que, para la combinación de 0.5 % pectina, 0.5 % KCl y 20 % isopropanol, se tiene un flux volumétrico de 22.6 l/m²h y para las soluciones de pectina sola de 21.4 l/m²h, lo que representa un aumento en términos del flux de 5 %, pero la resistencia específica de la membrana aumenta casi en 5 veces, lo que le daría un período de vida mucho menor. El aumento en el flux es pequeño, si se compara con el gasto de adicionar KCl e isopropanol a las soluciones de pectina.

TABLA V-7 Resistencia específica de la membrana y flux, obtenido durante la ultrafiltración de soluciones de pectina conteniendo KCl e isopropanol.

Pectina (% p/v H ₂ O)	KCl (% p/v H ₂ O)	Isopropanol (% v/v)	Resistencia específica $\alpha_P \text{ e-3 (Kgm)}^{-1}$	Flux Constante (l/m ² h)	Estado físico de la solución
0.5	0.5	20	16.3	22.6	I
0.5	0.5	30	25.1	10.3	I
0.5	0.75	20	10.7	10.0	I
0.5	1.0	20	6.8	9.9	I
0.5	1.25	20	0.48	9.8	I
0.75	0.5	20	1.9	7.9	II
0.75	1.0	20	1.0	6.1	III
0.75	1.0	30	0.68	5.8	II
1.0	1.0	20	1.2	5.9	V

Para las concentraciones 0.5 % pectina, 0.5 % KCl y variando el isopropanol en 20 y 30 %, se tiene que el flux disminuye más del 50 % y la resistencia específica aumenta en un 55. Para el caso en el cual se tiene una concentración de 0.5 % p/V de pectina y con 20 % V/V de isopropanol y variando el contenido de KCl, de-

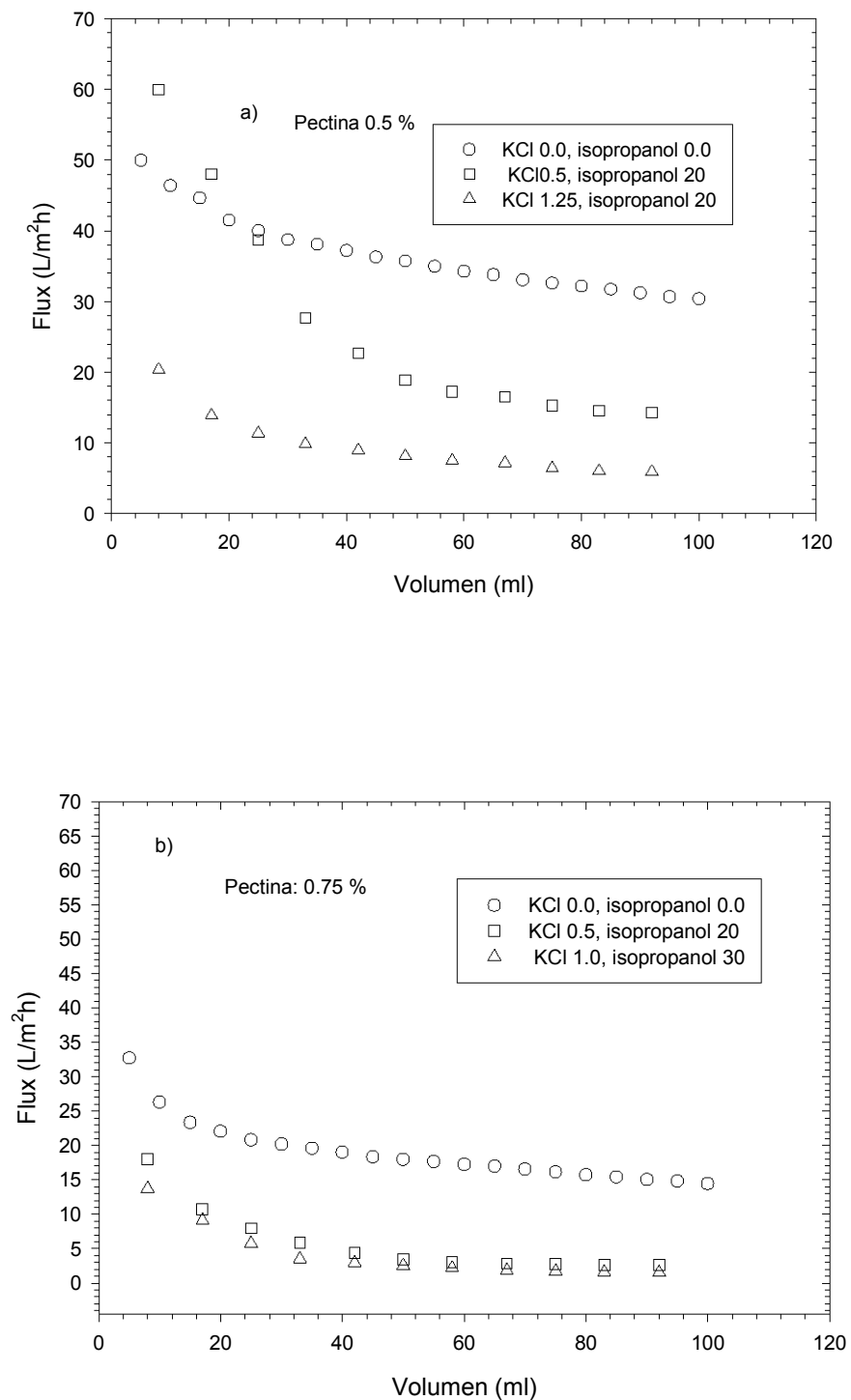


FIGURA V-17 Flux de soluciones de pectina afectadas por la presencia de KCl e Isopropanol a) pectina 0.5%; b) pectina 0.75%. Membrana de un solo canal.

0.5 % a 0.75 %, 1.0 % y 1.25 %, se tiene que en todos los casos, la resistencia específica de la membrana y el flux disminuyen, con el aumento de KCl. Para las soluciones de 0.75 % pectina, 20 % isopropanol y variando el KCl de 0.5 % a 1.0 %, la resistencia específica de la membrana y el flux disminuyen, con el aumento de KCl, lo mismo sucede para concentraciones pectina de 0.75 %, KCl 1.0 % y variando el isopropanol de 20 % a 30 %. Finalmente para concentraciones iguales o mayores a 1.0 de pectina, combinándolas con isopropanol y KCl, se tenía un taponamiento de la membrana de UF.

En la tabla V-8 se comparan diversos valores de fluxes reportados en la literatura para diferentes sistemas viscosos. En general, los resultados de este trabajo muestran fluxes bajos y/o similares a los obtenidos para pectina, cuando esta se procesa sin ningún tratamiento por sales o solventes. La diferencia se debe mayormente a la geometría de las membranas empleadas, así como a la variación de las condiciones experimentales.

En la tabla V-8 se comparan los fluxes de permeado reportados en la literatura con los reportados en este trabajo, debido a que el flux compara la cantidad de volumen obtenido en el permeado, contra el área de filtrado de la membrana en un tiempo determinado.

TABLA V-8 Comparación de fluxes reportados para la ultrafiltración de diversos sistemas viscosos con los obtenidos para este trabajo.

Referencia	Sistema	Flux de permeado (L/m ² h)
Charcosset y Choplin (1995, 1996)	Xantana	6-22
	Pectina	20-50
	Poliacrilamida	5-20
Lo y col., (1997)	Xantana	3.6-6.4
Pritchard y col., (1995)	Xantana	15-30
	Pectina	10-100
Harris, (1986)	Proteína de trigo	15-40
Carrere y col., (1998)	Goma Guar	5-10
Naupreet y Cheryan, (1998)	Dextrosa	257
Sulaiman y col. (2001)	Pectina	7-20
	Glucosa	50-400
	Pectina	17-32
Cho y col. 2003	Pectina	2-22
Este trabajo	Pectina	2-22
	Pectina	20-40

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

El análisis visual permitió distinguir un total de 6 diferentes aspectos físicos de las soluciones de pectina en presencia de KCl y/o isopropanol.

Las determinaciones reológicas mostraron la viscosidad de las soluciones de pectina estudiadas, el comportamiento de las soluciones fue Newtoniano. Este comportamiento cambió solamente a concentraciones altas de pectina (mayores o iguales a 5% p/v). En dicho caso, el comportamiento pasaba a ser no-newtoniano (pseudoplástico).

Al tratar las soluciones de pectina con KCl, se podía observar que la viscosidad de las soluciones disminuía. Al adicionar solamente isopropanol o combinándolo con KCl, el comportamiento anteriormente descrito pasaba de ser Newtoniano a no-Newtoniano.

En la ultrafiltración de las soluciones de pectina los valores de flux obtenidos, son considerados bajos, esto debido principalmente al tipo y característica de las membranas empleadas. La capa de polarización formada en la superficie de la membrana era muy resistente y como consecuencia se tenían largos períodos de tiempo para el proceso de ultrafiltración.

Cuando se agregó KCl a las soluciones de pectina, se produjo un efecto significativo en el valor de α_p (hasta 17 veces mayor al obtenido con pectina sola en solución). Lo anterior se tradujo en una disminución en el flux., Este fenómeno se encontró, a pesar de que la viscosidad de las soluciones estudiadas disminuía con la presencia del KCl.

Al adicionar isopropanol a las soluciones, el valor de α_p , disminuía hasta en un orden de magnitud, pero la viscosidad presentaba cambios radicales, debido a la respuesta que presentaban las soluciones al pasar de un fluido de tipo

Newtoniano a un fluido de tipo no-Newtoniano y cuyo valor numérico se incrementaba hasta en 10 veces al obtenido con soluciones de pectina.

Al tratar las soluciones de pectina con KCl e isopropanol de manera simultánea, se presentaron los valores de viscosidad más altos en todas las soluciones estudiadas y cuyo comportamiento fue no-Newtoniano (del tipo de adelgazamiento a la cizalla). Se llegó a obtener soluciones tipo gel, imposibles de procesar por ultrafiltración. En la mayoría de los casos estudiados, con esta combinación de solutos, la α_p disminuyó hasta en un orden de magnitud, al igual que las soluciones tratadas únicamente con isopropanol. El precipitado tipo gel formado en muchas de estas soluciones, indicó que probablemente se forma una estructura densa muy compacta en la superficie de la membrana, lo que facilita su taponamiento y consecuentemente el flux obtenido.

La ultrafiltración es una opción muy atractiva para la concentración de pectina y su posterior recuperación. Esto gracias a que es posible concentrar hasta niveles de 7 % p/v considerados como más adecuados para reducir hasta en un 30% los costos de recuperación del solvente. Sin embargo, y es la conclusión más importante el considerar que en el proceso de UF de soluciones de pectina, los tratamientos aquí descritos, no son adecuados para este fin, ya que no solo no aumentan el flux en el proceso, si no que lo hacen más lento y costoso.

En este trabajo, se utilizó una técnica reportada por algunos autores para tratar de aumentar la eficiencia en la ultrafiltración de soluciones de pectina, mediante el tratamiento de las soluciones, ya sea con solvente o con una sal. En este caso, no se encontró ningún resultado que pudiera ser considerado recomendable, pero sería conveniente tratar mediante una variación en la temperatura de las soluciones. Es importante resaltar que es la primera vez que se trata de aumentar el flux de soluciones de pectina mediante este método, ya que hasta el momento

todos los autores que han estudiado este tipo de soluciones, se enfocan esencialmente en la forma de disminuir el fenómeno de polarización.

Finalmente, para una concentración de pectina de 0.5 %, KCl de 0.5 % e isopropanol de 20%, se logró un aumento en el flux de las soluciones. Pero como se puede ver en este estudio, al ir aumentando la concentración de pectina, con estas mismas concentraciones de KCl e isopropanol, el flux disminuye; por lo tanto, el aumento en el flux, que al inicio es lo que se buscaba en este trabajo, se traduce en una disminución mayor; por lo tanto, no se recomienda su empleo. En este caso, el objetivo fundamental, objeto de este trabajo, no se logró mediante la técnica aquí estudiada.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Agashichev S. P., y Falalejev D. V. (2000) Modeling driving force in processes of ultrafiltration of non-Newtonian fluids. *Journal of Membrane Science*, (171) 173-178.

Arslan N. y Kar ,F. (1998) Filtration of sugar-beet pulp pectin extract and flor properties of pectin solutions. *Journal of Food Engineering*, (36) 113-122.

Arsalan N. (1995). Extraction of pectin from sugar beet pulp and intrinsic viscosity-molecular weight relationship of pectin solution. *Journal of Food Science and Technology*, (32) 381-385.

Bacchin P., Hassen D.S., Starov V., Clifton M. J., Aimar P. (2002) A unifying model for concentration polarization, gel-layer formation and particle deposition in cross-flow membrane filtration of colloidal suspensions. *Chemical Engineering Science*, (57) 77-91.

Balderas L. (2002) Efectos de cambios estructurales de la goma xantana en solución sobre la resistencia al flux de membranas de ultrafiltración. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, Instituto Tecnológico de Veracruz.

Belfort G., Davis R., Sydney A. (1994) The behaviour of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science*, (96) 1-58.

Carrere H., Schaffer A., René F. (1998) Cross-flow filtration of guar gum solution experimental results. *Separation and Purication Technology*, (14) 59-67.

Curcio S., Calabro V., Iorio G., Cindio B., (2000) Fruti juice concentration by membranas: effect of rheological proprieties on concentration polarization phenomena. *Journal of Food Engineering*, (48) 235-241.

Charcosset C., Choplin L., (1995) Concentration by membrane ultrafiltration of a shear-thinning fluid. *Separation Science and Technology*, (19) 3649-3662.

Charcosset C., Choplin L., (1996). Ultrafiltration of non-Newtonian fluids. *Journal of Membrane Science*, (115) 147-160.

Cheryan M. (1997) *Ultrafiltration Handbook*. Ed. Technomic Publishing Co. Inc., USA, pp. 1-193.

Cho W. Ch., Lee Y. Y., Kim W. Ch. (2003) Concentration and purification of soluble pectin from mandarin peels using crossflow microfiltration system. *Carbohydrate Polymers*, (54) 21-26.

Donato L., Garnier C., NovalesB., Doublier J. L. (2005) Gelation of globular protein in presence of low methoxyl pectin: effect of Na⁺ and/or Ca²⁺ ions on rheology and microstructure of the systems. *Food Hydrocolloids*, (19) 549-556.

Elysee-Collen B., Lencki R., W. (1996a) Protein ternary phase diagrams. 1. Effect of etanol, ammonium sulfate, and temperature on the phase behavior of type B gelatin. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, (44) 1651-1657.

Elysee-Collen B., Lencki R., W. (1996b). Protein ternary phase diagrams. 2. Effect of etanol, ammonium sulfate, and temperature on the phase behavior of (S)-ovalbumin. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, (44) 1658-1663.

Elysee-Collen B., Lencki R., W. (1997a) Protein ultrafiltration concentration polarization flux resistance: II. Importance of protein layer morphology on flux decline with gelatin. *Journal of Membrane Science*, (129) 110-113.

Elysee-Collen B., Lencki R., W. (1997b) Protein ultrafiltration concentration polarization flux resistance: II. Importance of protein layer morphology on flux decline with ovalbumin. *Journal of Membrane Science*, (129) 115-124.

Elysee-Collen B., Lencki R., W. (1997c) Effect of ethanol, ammonium sulfate, fatty acids, and temperature on the solutions behavior of bovine serum albumin. *Biotechnology Progress Advances*, (13) 849-856.

Elysee-Collen B., Lencki R., W. (1999) Influence of protein surface morphology on the ultrafiltration flux resistance of bovine serum albumin. *Biotechnology Progress Advances*, (15) 732-739.

Evageliou V., Ptitchkina N. M., Morris E. R. (2005) Solution viscosity and structural modification of pumpkin biopectin. *Food Hydrocolloids*, (20) 1-5.

Eykamp W., Steen J. (1998) *Handbook of separation process technology*. Advisory editorial. Wilmington, Massachusetts, 823 –839.

Flaschel E., Wandrey C., Kula M. (1983) Ultrafiltration for the separation of biocatalysts. *Advances in Biochemical Engineering*, (26) 73-142.

Gill N. W., Wiley E. D., Fell J.D., Fane G. A. (1998) Effect of viscosity on concentration polarization in ultrafiltration. *American Institute of Chemical Engineers Journal*. (34) (9) 1563-1567.

Gulfi M., Arrigoni E., Amado R. (2004) Influence of structure on in vitro fermentability of commercial pectins and partially hydrolysed pectin preparations. *Carbohydrate Polymers*, (20) 1-9.

Harris J. L. (1986) Influence of gel layer rheology on ultrafiltration flux of wheat starch effluent. *Journal of Membrane Science*, (29) 97-109.

Humphery J. L., Keller G.E. (1990) *Separations Process Technology*. Ed. Mac Graw Hill, USA, pp. 135-165.

Karode K. S. (2001) Unsteady state flux response: a method to determine the nature of the solute and gel layer in membrane filtration. *Journal of Membrane Science*, (188) 9-20.

Kuuva T., Lantto R., Reinikainen T., Buchert J., Autio K. (2003) Rheological properties of laccase-induced sugar beet pectin gels. *Food Hydrocolloids*, (17) 679-684

Leroux J., Langendorff V., Schick, G., Vaishnav V., Mazoyer J. (2003) Emulsion stabilizing properties of pectin. *Food Hydrocolloids*, (17) 455-462.

Lo Y., Yang S., Mind D. (1997) Ultrafiltration of xanthan gum fermentation broth: Process and economic analyses. *Journal of Food Engineering*, (31) 219-236.

Merino M. L., Lau K., Dickinson E. (2004) Effects of low-methoxyl amidated pectin and ionic calcium on rheology and microstructure of acid-induced sodium casinate gels. *Food Hydrocolloids*, (18) 271-281.

Mesbahi G., Jamalian J., farahnaky A. (2005) A comparative study on functional properties of beet and citrus pectins in food systems. *Food Hydrocolloids*, (19) 731-738.

Michael F., Thibault, J. F., Mercier C. (1985) Extraction and characterization of pectins from sugar beet pulp. *Journal of Food Science*, (50) 1499-1502.

Mougán M. A., Mejjide F., Jover A., Rodríguez N. E., Vázquez T. J. (2002) Rheological behaviour of an amide pectin. *Journal of Food Engineering*, (55) 123-129

Neerken F. R., Parsons M. R. (1984). Selección de la bomba adecuada para cualquier aplicación. *Bombas, selección, uso y mantenimiento*, Ed. Mc Graw Hill. México. Pags. 3-15.

Parvatiyar M. (1998) Mass transfer in a membrane tube with turbulent flow of Newtonian and non-Newtonian fluids. *Journal of Membrane Science*, (148) 45-57.

Perry R., Green D., Maloney J. (1992) *Manual del Ingeniero Químico*. Ed, Mc Graw Hill, México 1992, pp. 17.16 – 17.32.

Porter C. M. (1972) Concentration polarization with membrane ultrafiltration. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* (11) (3), 234-248

Pritchard M., Howell J., Wield R. (1995) The ultrafiltration of viscous fluids. *Journal of Membrane Science*, (102) 223-235.

Rield K., Girard B., Lencki R., (1998). Interactions responsible for fouling layer formation during apple juice clarification. *Journal of Membrane Science*, (139) 155-166.

Rolin C., De Vries J. (1995) *Industrial Gums, Polysaccharides and their derivatives*. Roy L. Whistler and James N. (Ed), San Diego Academic. Chapter 10, Pectin, 401-433.

Rosseau R. (1987) Handbook of separation process technology, Ed. Wiley Interscience, USA, pp. 826-839.

Seshadri R., Weiss J., Hulbert J. G., Mount J. (2003) Ultrasonic processing influences rheological and optical properties of high-methoxyl pectin dispersions. *Food Hydrocolloids*, (17)191-197.

Singthong J., Cui W. S., Ningsanond S., Goff H. D. (2004) Structural characterization, degree of esterification and some gelling properties of Krueo Ma Noy (*Cissampelos pareira*) pectin. *Carbohydrate Polymers*, (58) 391-400.

Song L. (1998). A new model for the calculation of the limiting flux in ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*. (144) 173-185.

Sulaiman Z. M., Sulaiman M. N., Shamel M. (2001) Ultrafiltration studies on solutions of pectin, glucose and their mixtures in a pilot scale crossflow membrane unit. *Chemical Engineering Journal*, (84) 557-563.

Sutherland I. W. (1990) *Biotechnology of microbial exopolysaccharides*. Ed. Cambridge University Press, New York, pp. 21-37.

Thakur B. R. (1997) Chemistry and uses of pectin. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. (37) 47-73.

Tejeda A., Montesinos, R., Guzman R. (1995) *Bioseparaciones*, Ed., Unison Hermosillo, Son., México, pp. 69-105, 550-600.

Tsoga A., Richardson R. K., Morris R. E. (2004) Role of cosolutes in gelation of high-methoxy pectin. Part 1. Comparison of sugars and polyols. *Food Hydrocolloids*, (18) 907-919.

Zeman L. J., Sydney A. L. (1996). Microfiltration and ultrafiltration, Principles and Applications. Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 327-442.

APENDICE A. Fluxes de agua obtenidos experimentalmente.

Los fluxes de agua obtenidos experimentalmente para las diferentes membranas usadas en los experimentos de ultrafiltración se muestran en las siguientes tablas.

TABLA A- 1. Fluxes de agua realizadas con la membrana de fibras huecas.

Volumen (ml)	Tiempo (s)	Área (m ²)	Flux (L/m ² hr)
30	28	0.03	129.87
60	57	0.03	133.33
90	88	0.03	125.00
120	117	0.03	125.00
150	148	0.03	121.95
180	177	0.03	122.45
210	205	0.03	122.80
240	230	0.03	126.98
270	265	0.03	123.29
300	293	0.03	123.46
330	319	0.03	125.00
360	350	0.03	123.71
390	380	0.03	123.81
420	409	0.03	123.90
450	438	0.03	123.97
480	467	0.03	124.03
510	497	0.03	123.18
540	527	0.03	123.28
570	554	0.03	124.18
600	582	0.03	124.22
630	608	0.03	125.00
660	638	0.03	124.29
690	668	0.03	124.32
720	698	0.03	124.35
750	726	0.03	124.37
780	754	0.03	124.40
810	782	0.03	124.42
840	812	0.03	124.44
870	840	0.03	124.46
900	867	0.03	125.00

APENDICE A. Continuación.

TABLA A-2. Fluxes de agua realizados con la membrana de un solo canal.

Volumen (ml)	Tiempo (s)	Area (m ²)	Flux (L/m ² hr)
5	30	0.005	120.48
10	77	0.005	93.46
15	126	0.005	85.71
20	173	0.005	83.16
25	220	0.005	81.83
30	270	0.005	80.00
35	320	0.005	78.74
40	370	0.005	77.82
45	420	0.005	77.12
50	470	0.005	76.57
5	40	0.005	90.09
10	90	0.005	80.00
15	141	0.005	76.53
20	192	0.005	75.05
25	249	0.005	72.25
30	293	0.005	73.71
35	346	0.005	72.84
40	398	0.005	72.07
45	450	0.005	72.00
50	500	0.005	72.00

APENDICE B. Viscosidad de solución de pectina 6 % con repetición

En este caso solamente se muestran 2 de las 3 pruebas, ya que al poner la tercera, se confunden y no se aprecia cada una de las corridas en el reómetro.

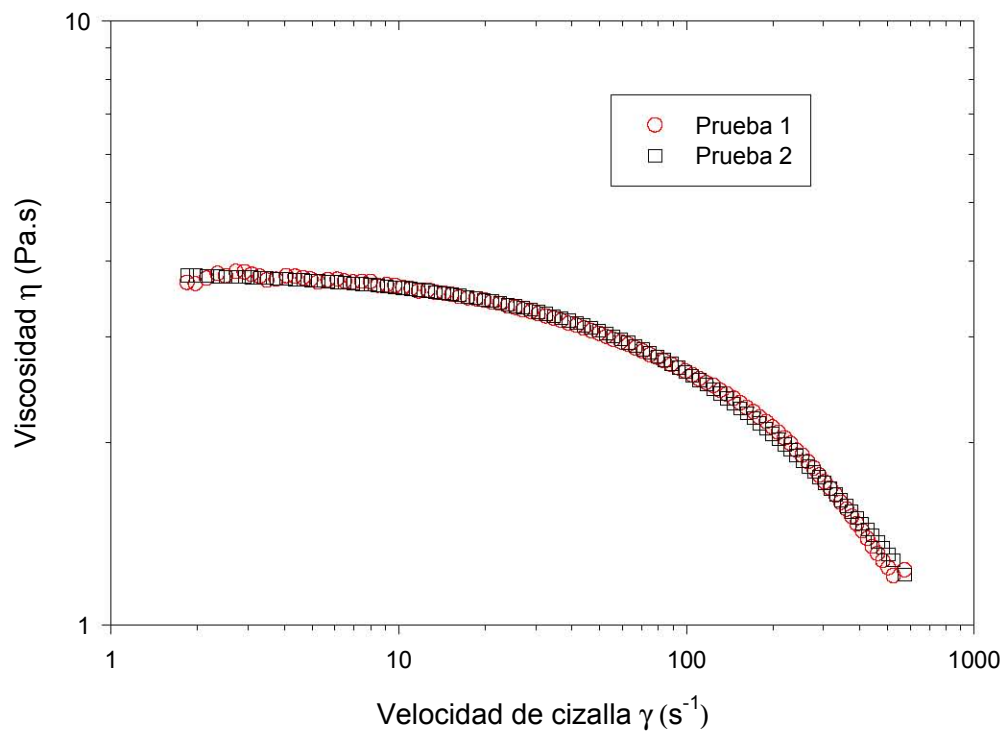


Figura de apéndice B. Solución de pectina al 6 % p/v