

## Kinetics of ion-exchange in raw and commercial pasteurized milk

**Karina Martínez, Jorge Alaña, José Ferrer, José Faría, Eduardo Ramones y César García**

*Escuela de Ingeniería Química y División de Postgrado.  
Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.  
Telf. 0261-7598809. Fax: 0261-7598107. E-mail: kibm@latinmail.com*

### Abstract

In this work the ion-exchange kinetics of  $\text{Ca}^{++}$ - $\text{Na}^+$  system in raw and pasteurized milk was determined by decreasing the sodium, and increasing the calcium levels in milky media. The kinetics data of the ionic systems were fitted by the Fick's law with a variable diffusion coefficient expressed by the Gilliland model. The experimental methodology involved the use of batch tests under agitation, constant temperature, between sample milk and cationic resin type Ionac C-249, during a contact period of 6 hours. The ion-exchange reactions were followed by sampling the liquid phase every one hour. In the milky phase the concentrations of sodium and calcium were determined by spectrophotometry of atomic absorption. The results show that the exchange of  $\text{Na}^+$  ions into resin presents a distribution pattern S and the kinetics can be expressed by Gilliland model as  $\bar{D}_{AB} / D_0 = \alpha_1 e^{-\beta_1 X_A}$ , on the other hand, the exchange of  $\text{Ca}^{++}$  ions presents a distribution pattern C and the kinetics given by  $\bar{D}_{AB} / D_0 = \alpha_2 e^{\beta_2 X_A}$ .

**Key words:** Ion-exchange kinetics,  $\text{Ca}^{++}$ - $\text{Na}^+$  system, ion exchange in milk.

## Cinética de intercambio iónico en leche cruda y pasteurizada comercial

### Resumen

En el presente trabajo se evaluó la cinética del intercambio iónico del sistema  $\text{Na}^+$ - $\text{Ca}^{++}$  en leche cruda y pasteurizada, para disminuir el contenido de sodio y aumentar el contenido de calcio en ambas leches. Los datos cinéticos del sistema iónico se ajustaron mediante la Ley de Fick, con un coeficiente de difusividad variable expresado por el modelo de Gilliland. La metodología experimental involucró el uso de un reactor por carga con agitación, donde las muestras de leche fueron puestas en contacto con resina catiónica IONAC C-249, a temperatura ambiente, durante un periodo de 6 horas. Las reacciones de intercambio se ajustaron a la toma de muestras en intervalos de 1 hora. La determinación del contenido de sodio y calcio en la fase láctea se realizó por espectrofotometría de absorción atómica. Los resultados demuestran que el intercambio del ion  $\text{Na}^+$  en la resina presenta una distribución tipo S y el proceso cinético se expresa a través del modelo de Gilliland dado por  $\bar{D}_{AB} / D_0 = \alpha_1 e^{-\beta_1 X_A}$  mientras el intercambio del ion  $\text{Ca}^{++}$  en la resina origina una distribución tipo C y el proceso cinético es dado por  $\bar{D}_{AB} / D_0 = \alpha_2 e^{\beta_2 X_A}$ .

**Palabras clave:** Cinética de intercambio iónico, sistema  $\text{Ca}^{++}$ - $\text{Na}^+$ , intercambio iónico en leche.

## Introducción

La leche, desde el punto de vista químico, es una mezcla de sustancias en emulsión con cuatro componentes importantes: grasas, proteínas, lactosa y sales minerales. Desde el punto de vista fisicoquímico, en la leche coexisten varios estados: emulsión, suspensión y solución, por lo que la leche puede definirse como una emulsión de materia grasa, en forma globular, en un líquido; este líquido es así mismo una suspensión de materias proteicas en un suero constituido por una solución que contiene, principalmente, lactosa y sales minerales [1].

Las sales minerales se encuentran en todas las leches en una proporción que varía de 3 a 10 g por litro, que representa un contenido medio de 0.72% y los principales constituyentes son ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ): el calcio 1250, potasio 1380, cloruro 1030, fósforo 960, sodio 580, azufre 300, magnesio 120 y minerales trazas como cobalto, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, zinc, selenio, yodo. Las sales minerales no se encuentran exclusivamente bajo la forma de sales solubles, otra parte importante se halla en forma insoluble en fase coloidal [1, 2], lo que hace interesante para muchos investigadores poder adicionar o eliminar iones tanto cationes como aniones.

El uso de intercambiadores iónicos ha permitido la elaboración de leches con características nutricionales mejoradas, tales como la reducción de sales minerales, modificación de proporción de las diferentes proteínas, sustitución de grasa láctea por otra más insaturada así como la adición de algunas vitaminas [3, 4]. Entre las utilidades de intercambiadores iónicos en leche se mencionan la producción de leches enriquecidas en calcio y con reducido contenido en sodio y cloruro dirigidas a personas con dietas hiposódicas o con requerimientos de mayor ingestión de calcio [5-7]. La desmineralización del suero utilizando resinas de intercambio iónico en serie, una resina catiónica fuerte en forma ácida  $\text{H}^+$  y una resina aniónica débil en forma básica  $\text{OH}^-$ , para la elaboración de productos alimentarios dietéticos y otros como helados [8-11].

Esta investigación se plantea como objetivo estudiar la transferencia de masa del sistema iónico  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++}$  entre muestras de leche y resinas saturadas del ion calcio por el modo de contacto

tipo batch agitado. El modelo diferencial propuesto se resolverá numéricamente por el método de colocaciones ortogonales para las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales mientras las ecuaciones diferenciales ordinarias por el método de Euler. Los parámetros de transferencia de masa se obtendrán por minimización de la función objetiva definida sobre el criterio de los errores cuadrados mínimos de la diferencia del valor experimental y el valor calculado para la concentración de los iones intercambiantes  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{++}$  en la resina sintética.

## Fundamentos Teóricos

La cinética de intercambio iónico puede ser interpretada por el mecanismo de transferencia de masa de doble resistencia, controlada por procesos difusionales. De esta manera, la cinética de intercambio iónico pudiera ser controlada por difusión entre el medio lácteo y la superficie del intercambiador, por difusión dentro de la resina misma o por una combinación de ambas resistencias [12]. La difusión dentro de la partícula será el proceso controlante cuando la transferencia de iones desde la fase láctea a la superficie del intercambiador tiene lugar más rápidamente que dentro de la fase sólida, en caso contrario controla la fase líquida [12]. En la práctica se consideran algunas variables operacionales que podrían incidir en el carácter dominante de determinada fase sobre la velocidad de intercambio iónico. Así, favorecen el control de la fase sólida: i) altas velocidades de la fase líquida o fuertes agitaciones; ii) alta concentración del ion en solución; iii) grandes tamaños de partículas de intercambio iónico; iv) grandes tamaños de iones o iones multivalentes; v) alto grado de entrecruzamiento, contenido de DVB; vi) equilibrio desfavorable para el ion entrante a la resina [3].

El intercambio de iones de diferentes movilidades iniciado por un gradiente de concentración tiende a generar un campo electrostático que altera los flujos puramente difusionales. En la medida que el ion más rápido empieza a desplazarse, la acumulación de cargas produce un campo eléctrico que reduce la velocidad del ion más rápido y acelera al ion más lento, estableciéndose la equivalencia de flujos iónicos requeridos para mantener la condición de electro-neu-

tralidad. Tal mecanismo puede describirse por las ecuaciones de transporte de Newman [13]:

i) Flujo de Nernst-Planck: Difusión más migración iónica,

$$\bar{J}_i = -\bar{D}_i \nabla \bar{C}_i - Z_i \bar{D}_i \bar{C}_i \nabla \phi, \quad (1)$$

donde,  $i = 1, 2, 3$ ; 1 = B: ion entrante, 2 = A: ion saliente y 3 = Y: ion común

ii) Condición de electro-neutralidad de la solución transferida,

$$\sum_{i=1}^2 Z_i \bar{C}_i = \omega \bar{C}. \quad (2)$$

iii) Densidad de corriente, no hay campos eléctricos aplicados

$$\bar{I} = F \sum_{i=1}^3 Z_i \bar{J}_i = 0. \quad (3)$$

Helfferich y Plesset [14] bajo las siguientes consideraciones: 1) la resina sintética no intercambia iones comunes, esto es,  $J_3 = 0$ ; 2) los coeficientes de difusividad ( $D_i$ ) de los iones intercambiables son independientes de composición; 3) despreciables los cambios en los coeficientes de selectividad iónica; y 4) inapreciables los efectos de hinchamiento de la resina sobre la cinética de intercambio; derivaron una expresión para el coeficiente efectivo de difusión a través de la resina,  $\bar{D}_{AB}$ , dada por:

$$\bar{D}_{AB} = \bar{D}_A \frac{(1 + \beta X_A)}{(1 + \alpha X_A)}, \quad (4)$$

donde,  $\bar{D}_A$  es el coeficiente de difusividad del ion saliente de la resina,  $\alpha$  es el parámetro de movilidad,  $\alpha = \frac{Z_A \bar{D}_A}{Z_B \bar{D}_B} - 1$ ,  $\beta$  es el parámetro de cargas iónicas,  $\beta = \frac{Z_A}{Z_B} - 1$ ,  $X_A$  es la fracción iónica equivalente del ion entrante a la resina,  $X_A = \frac{Z_A \bar{C}_A}{\omega \bar{C}}$ .

Otros autores [13, 15-21] han propuesto ecuaciones diferentes para el coeficiente efectivo de difusión a partir de resultados experimentales en la transferencia de masa para sistemas fluido-sólido, así,

Ecuación tipo Freundlich,

$$D_{AB} = D_A \alpha X_A^{1/\beta}. \quad (5)$$

Ecuación tipo Temkin,

$$D_{AB} = D_A \alpha \ln(\beta X_A). \quad (6)$$

Ecuación tipo Gilliland,

$$D_{AB} = D_A \alpha e^{\beta X_A}. \quad (7)$$

El balance diferencial de transferencia de masa en la fase sólida se expresa a través de la Ley de Fick,

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{AB} \nabla \bar{C}_i). \quad (8)$$

Al aplicar el método de colocaciones ortogonales [22, 23] en la dirección radial en geometría esférica para distribución simétrica de la fracción iónica con el factor pesante  $\omega(x^2) = 1$ , las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales correspondientes a las ecuaciones 4-7 se transforman en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales:

$$\frac{dX_{Aj}}{dt} = \frac{1 + \beta_1 X_{Aj}}{1 + \alpha_1 X_{Aj}} \sum_{i=1}^{N+1} \beta_{ji} X_{Ai} + \frac{\beta_1 - \alpha_1}{(1 + \alpha_1 X_{Aj})^2} \left( \sum_{i=1}^{N+1} A_{ji} X_{Ai} \right)^2, \quad (9)$$

$$\frac{dX_{Aj}}{dt} = \alpha_2 X_A \frac{1}{\beta_2} \sum_{i=1}^{N+1} B_{ji} X_{Ai} + \frac{\alpha_2 X_{Aj}^{(1-\beta_2)/\beta_2}}{\beta_2} \left( \sum_{i=1}^{N+1} A_{ji} X_{Ai} \right)^2, \quad (10)$$

$$\frac{dX_{Aj}}{dt} = \alpha_3 \ln(\beta_3 X_{Aj}) \sum_{i=1}^{N+1} B_{ji} X_{Ai} + \frac{\alpha_3}{X_{Aj}} \left( \sum_{i=1}^{N+1} A_{ji} X_{Ai} \right)^2 \quad (11)$$

$$\frac{dX_{Aj}}{dt} = \alpha_4 e^{\beta_4 X_{Aj}} \sum_{i=1}^{N+1} B_{ji} X_{Ai} + \alpha_4 \beta_4 e^{\beta_4 X_{Aj}} \left( \sum_{i=1}^{N+1} A_{ji} X_{Ai} \right)^2, \quad (12)$$

con  $j = 1, \dots, N$ , donde  $N$  es el número de puntos de colocación ortogonal,  $B_{ji}$  es la matriz de la segun-

da derivada y  $A_{ji}$  la matriz de la primera derivada. La condición inicial y de transferencia en notación de colocación ortogonal se escriben así:

$$X_{Aj}(0) = 1, \quad j = 1, \dots, N, \quad (13)$$

$$X_{AN+1}(\tau) = \lambda, \quad 0 < \lambda < 1, \quad (14)$$

$$\hat{X}_A(\tau) = \frac{\sum_{j=1}^{N+1} W_j X_{Aj}}{\sum_{j=1}^{N+1} W_j}, \quad (15)$$

donde  $W_j$  representa la matriz de integración. Los valores óptimos de los parámetros de transferencia  $\alpha_i$  y  $\beta_i$  se obtienen de la minimización de la suma de los cuadrados de la diferencia entre la fracción iónica experimental y la fracción iónica promedio (dada por la ecuación 15) por el método de Nelder-Mead; así

$$\text{Función - Objetiva} = \delta_T^2 = \sum_{i=1}^{N+1} (X_{AEXP} - \hat{X}_A)_i^2. \quad (16)$$

### Procedimiento Experimental

Para los ensayos experimentales de la cinética de intercambio catiónico binario  $\text{Na}^+$ - $\text{Ca}^{++}$  se utilizaron muestras de leche pasteurizada y de leche cruda. Las muestras de leche pasteurizada se seleccionaron de tres empresas comerciales: leche Sur del Lago, Upaca y Cebú, se recolectaron en expendios con fechas del día de muestreo; para cada una de ellas se trabajaron con tres producciones diferentes codificadas como muestra 1, muestra 2 y muestra 3. Mientras para las

muestras de leche cruda se escogió un productor agropecuario en la región Zuliana.

Los ensayos cinéticos se realizaron en un reactor por carga bajo agitación (agitador J. Kottermann Type 4020) con la densidad de mezcla de 100 gramos de resina catiónica Ionac C-249 en la forma del ion calcio con 1 litro de muestra de leche. El seguimiento de las reacciones de intercambio se acopla con la toma de alícuotas en intervalos de 1 hora hasta un tiempo total de transferencia de 6 horas. A las alícuotas de leche tratada se les determinó la concentración de calcio y sodio por medición espectrofotométrica aplicando el procedimiento AOAC 985-35 [24]. La medición de estos iones se llevo a cabo en un Espectrómetro de Plasma Acoplador por Inducción (ICP), previo tratamiento de cenizado de las muestras a temperatura constante. El intercambiador iónico utilizado fue una resina sintética marca Ionac C-249, con 8% de divinilbenceno, fuertemente ácida, de tamaño entre los tamices 16 y 20, activada por ensayos repetitivos de carga con soluciones de cloruro de calcio al 10%. Las condiciones establecidas en el reactor de temperatura y agitación fueron de 25°C y 5 RPM respectivamente.

### Resultados y Discusión

Las concentraciones promedios de los iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Na}^+$  en la fase líquida como función del tiempo de contacto con la resina catiónica se presentan en la Tabla 1. Del análisis de la referida tabla se destaca: i) la concentración de iones  $\text{Ca}^{++}$

Tabla 1  
Concentraciones promedios de los iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Na}^+$  en la fase líquida

Tiempo (h)	Sur del Lago			Upaca			Cebú			Cruda		
	meqCa/L	meqNa/L	pH	meqCa/L	meqNa/L	pH	meqCa/L	meqNa/L	pH	meqCa/L	meqNa/L	pH
0	31,32	9,70	6,31	34,43	9,42	6,12	30,35	9,03	5,87	27,95	11,27	6,15
1	50,02	9,63	5,75	48,66	9,16	5,75	44,12	8,87	5,50	38,13	11,03	6,06
2	52,29	9,50	5,72	49,97	8,98	5,76	50,00	8,69	5,49	46,89	10,09	6,01
3	53,70	9,30	5,39	51,74	8,80	5,75	52,53	8,44	5,44	48,49	9,13	5,99
4	54,75	8,65	5,38	52,71	8,33	5,74	53,45	8,32	5,42	49,67	7,04	5,96
5	55,63	7,71	5,30	53,41	8,17	5,75	54,04	7,97	5,37	51,22	6,98	5,96
6	55,81	7,19	5,27	54,03	8,09	5,77	54,45	7,34	5,32	51,85	6,83	5,94

se incrementan en las leches, para las tres marcas de leche pasteurizada y para las leches crudas, durante el proceso de intercambio catiónico hasta alcanzar una concentración estacionaria o de equilibrio bajo las condiciones de transferencia leche-resina establecidas en el reactor. Para las muestras de leche Upaca la concentración de  $\text{Ca}^{++}$  aumenta desde el valor inicial de 34,43 meq  $\text{Ca}^{++}/\text{L}$  hasta la concentración de 54,03 meq  $\text{Ca}^{++}/\text{L}$  equivalente a un factor de enriquecimiento del 56,93% durante 6 horas de contacto; ii) la concentración de iones  $\text{Na}^+$  disminuye en la leche con el tiempo de contacto hasta un valor estacionario o de equilibrio; este comportamiento es similar para todas las marcas así como en todas las muestras lo que demuestra que el intercambio iónico en las condiciones establecidas ocurre, para las muestras de leche Upaca, desde una concentración inicial de 9,42 meq  $\text{Na}^+/\text{L}$  hasta la concentración de 8,09 meq  $\text{Na}^+/\text{L}$  equivalente a un factor de empobrecimiento del 14,12%. En otras palabras la leche incrementa el contenido de calcio en 392,00 mg  $\text{Ca}^{++}/\text{L}$  y disminuye el contenido de sodio en 30,59 mg  $\text{Na}^+/\text{L}$ ; iii) para la leche Upaca el pH de la misma como consecuencia del intercambio catiónico disminuye hacia el rango ácido, desde pH = 6,12 a pH = 5,77, atribuible al ingreso de los iones  $\text{Ca}^{++}$  y reducción de los iones  $\text{OH}^-$  libres en la fase líquida, lo cual corrobora que el intercambio iónico en leches ocurre tanto en leches pasteurizadas como en leches frescas.

Las concentraciones de los iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Na}^+$  en la fase sólida se determinan por balances de

materiales a partir de las concentraciones en la fase líquida y de las condiciones iniciales de transferencia, la resina se encuentra saturada de iones calcio al valor de su capacidad de 3,35 meq  $\text{Ca}^{++}/\text{g}$  y libre de iones sodio al tiempo cero. En la Tabla 2 se presentan las concentraciones de los iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Na}^+$  en la resina producto del intercambio catiónico con las muestras Upaca. Del análisis de la referida tabla se comprueba el intercambio  $\text{Ca}^{++}-\text{Na}^+$ , esto es, la concentración de  $\text{Ca}^{++}$  disminuye en la resina desde la capacidad (3,35 meq  $\text{Ca}^{++}/\text{g}$ ) hasta un valor estacionario, mientras la concentración de  $\text{Na}^+$  se incrementa desde cero hasta el valor de equilibrio. Se destaca que los miliequivalentes de  $\text{Ca}^{++}$  transferidos son mayores a los miliequivalentes intercambiados de  $\text{Na}^+$ , ya que se pudieran estar desplazando otros iones de la leche hacia la resina como magnesio y potasio. El intercambio iónico como operación estequiométrica equivalente demuestra con los resultados anteriores que el intercambio catiónico en leche involucra multi-iones, sin embargo, la limitación de la presente investigación está referida a la relación de transferencia  $\text{Ca}^{++}/\text{Na}^+$ . Del análisis comparativo con otras muestras de leche se aprecia que a mayor concentración inicial de sodio en la fase láctea resulta una mayor capacidad de intercambio en la resina, mientras que cuanto menor sea la concentración inicial de  $\text{Ca}^{++}$  en la leche mayor será el enriquecimiento de la leche en iones  $\text{Ca}^{++}$  proporcionado desde la resina. De esta manera, los valores promedios de  $\text{Na}^+$  intercambiados en la resina varían según el contenido inicial de  $\text{Na}^+$  en la leche, así leche cruda (0,0419 meq  $\text{Na}^+/\text{g}$ ), Leche Cebú

Tabla 2  
Concentraciones de los iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Na}^+$  en la resina

Tiempo (h)	Sur del Lago		Upaca		Cebú		Cruda	
	meqCa/g	meqNa/g	meqCa/g	meqNa/g	meqCa/g	meqNa/g	meqCa/g	meqNa/g
0	3,350	0,00E+00	3,350	0,00E+00	3,350	0,00E+00	3,350	0,00E+00
1	3,163	6,67E-04	3,208	2,63E-03	3,212	1,60E-03	3,248	2,40E-03
2	3,141	2,00E-03	3,195	4,36E-03	3,155	3,42E-03	3,163	1,16E-02
3	3,127	3,84E-03	3,178	6,07E-03	3,131	5,80E-03	3,148	2,07E-02
4	3,118	9,88E-03	3,169	1,04E-02	3,122	6,91E-03	3,137	4,00E-02
5	3,110	1,84E-02	3,163	1,17E-02	3,117	1,00E-02	3,123	4,05E-02
6	3,108	2,29E-02	3,157	1,27E-02	3,114	1,55E-02	3,117	4,19E-02

(0,0155 meq Na<sup>+</sup>/g), leche Sur del Lago (0,0229 meq Na<sup>+</sup>/g) y leche Upaca (0,0127 meq Na<sup>+</sup>/g).

Los datos de equilibrio obtenidos durante el proceso de intercambio catiónico Ca<sup>++</sup>-Na<sup>+</sup> a partir de los valores estacionarios de las cinéticas respectivas en función del factor de separación (r) definido como el cociente de las concentraciones de Ca<sup>++</sup> y Na<sup>+</sup> entre las fases sólida y líquida se muestra en la Tabla 3. Los valores promedio del factor de separación se ordenan de la siguiente manera según las muestras de origen, así: leche Upaca (r = 37,43), leche Cebú (r = 31,49), leche Sur del Lago (r = 17,49), leche cruda (r = 12,29); estos resultados indican que el equilibrio es favorable para el ion Ca<sup>++</sup> y desfavorable para el ion Na<sup>+</sup>. Si la resina prefiere al ion Ca<sup>++</sup> sobre el ion Na<sup>+</sup>, que es el ion entrante a la resina e iniciador del proceso de intercambio, entonces la resina o fase sólida se transforma en el mecanismo controlante de la transferencia de iones Na<sup>+</sup> desde la fase láctea a la resina y de los iones intercambiables Ca<sup>++</sup> en la dirección inversa.

Del análisis global de los resultados experimentales del sistema Na<sup>++</sup>/Ca<sup>+</sup> en los sistemas lácteos estudiados, se demuestra que el intercambio catiónico como operación unitaria es eficiente para producir leche enriquecida en Ca<sup>++</sup> y con bajos niveles de Na<sup>+</sup>. Así, las muestras de leche cruda presentaron los mayores porcentajes de enriquecimiento de calcio, con un porcentaje promedio de 92,19%, seguido de las muestras de leche Cebú con un porcentaje promedio de 79,86%, luego las muestras de leche Sur del Lago con 79,71% y finalmente las muestras de leche Upaca con 57,24%. Estos resultados señalan que a menor concentración inicial de calcio en la fase líquida mayor será el porcentaje de enriquecimiento.

En relación a los porcentajes de empobrecimiento de sodio, resultaron de esta manera, muestras de leche Cruda con 36,70%, muestras de leche Sur del Lago con 26,07%, muestras de leche Cebú con 18,37% y finalmente las muestras de leche Upaca con 14,22%. Los valores de

Tabla 3  
Datos de equilibrio del sistema Ca<sup>++</sup> y Na<sup>+</sup>

Muestra	Co meqCa/L	C meqCa/L	q meqCa/g	Co meqNa/L	C meq Na/L	q meqNa/g	r	r prom
Sur del Lago	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-	17,49
	28,680	58,900	3,054	9,050	6,560	0,023	15,02	
	33,910	50,980	3,180	9,000	6,530	0,022	18,17	
	31,380	57,560	3,091	11,050	8,480	0,024	19,30	
Upaca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-	37,43
	32,160	53,020	3,146	9,280	7,970	0,013	36,73	
	36,390	54,190	3,175	10,230	8,720	0,014	36,88	
	34,750	54,880	3,151	8,750	7,590	0,011	38,68	
Cebu	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-	31,49
	25,460	47,530	3,134	8,370	7,300	0,010	49,10	
	33,300	61,860	3,068	9,020	7,590	0,014	27,23	
	32,280	53,950	3,139	9,710	7,140	0,023	18,14	
Cruda	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-	12,29
	32,200	48,840	3,193	8,260	4,990	0,032	10,29	
	29,490	50,460	3,146	17,000	8,910	0,076	7,35	
	22,160	56,240	3,013	8,550	6,590	0,018	19,22	

intercambio  $\text{Ca}^{++}\text{-Na}^+$  en la resina sintética depende de varios factores como la concentración de los iones en la leche, factor de separación ( $r > 1$  favorable,  $r < 1$  desfavorable) y la movilidad de los iones intercambiantes o coeficientes de difusividad.

En la Tabla 4 se presentan los valores de los coeficientes de difusividad de los iones  $\text{Ca}^{++}\text{-Na}^+$  en la resina catiónica Ionac C-249 en contacto con medio lácteo para las muestras en referencia, calculados por el método de mínimos cuadrados de la ecuación de difusión en partículas esféricas dada por Crack (25). Del análisis de la mencionada tabla se destaca: i) el ion entrante a la resina ( $\text{Na}^+$ ) es más rápido que el ion saliente ( $\text{Ca}^{++}$ ), en el orden de  $1,10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  y  $1,10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  respectivamente, sin embargo, la resina prefiere al ion  $\text{Ca}^{++}$  sobre el ion  $\text{Na}^+$ . En comparación con los valores obtenidos para el intercambio iónico a partir de soluciones acuosas con resinas sintéticas de 8% DVB, el coeficiente de difusividad del ion  $\text{Na}^+$  es del orden de  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  y del ion  $\text{Ca}^{++}$  del orden  $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ; los bajos valores de las difusividades en medio lácteo se explica por las mayores resistencias al proceso de transferencia de masa derivado de la coexistencia de emulsión, suspensión y solución en el medio lácteo; ii) en general, la difusividad del ion  $\text{Na}^+$  aumenta con el incremento de la concentración inicial del mismo en la leche mientras la difusividad del ion  $\text{Ca}^{++}$  aumenta con la disminución de la concentración inicial del ion  $\text{Ca}^{++}$  en la muestra de leche.

Para comparar la apreciación del coeficiente efectivo de difusividad en la predicción de la ci-

nética de intercambio catiónico en leche, esto es, considerar que el coeficiente de difusividad varia con el estado de intercambio a través de los modelos diferenciales según las ecuaciones diferenciales 10-13, se presenta en las Figuras 1-4 la distribución del ion  $\text{Na}^+$  en la resina sintética para las muestras de leche Sur del Lago, Upaca, Cebu y Cruda respectivamente.

La data experimental esta representada por los cuadrados, mientras el trazado continuo representa el ajuste del menor error cuadrático total dado por el modelo de Gilliland y el trazado punteado significa la solución analítica del modelo de Fick [3, 25] dada por

$$\frac{\hat{x}_A(\tau) - x_A(l, \tau)}{x_A(\bar{r}, 0) - x_A(l, \tau)} = \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 \tau}, \quad (17)$$

donde  $\hat{x}_A(\tau)$  es la fracción iónica equivalente promedio en el volumen de la partícula de resina en función del numero de Fourier de masa,  $x_A(l, \tau)$  la fracción iónica equivalente a la superficie de la partícula y  $x_A(\bar{r}, 0)$  la condición inicial para  $0 < \bar{r} < 1$ .

Del análisis de las figuras se destaca: i) El modelo de Fick con un coeficiente de difusividad constante o promedio no reproduce la cinética de intercambio para el ion entrante ( $\text{Na}^+$ ) con errores cuadráticos totales entre 0,20 y 0,45; ii) El modelo de Gilliland interpreta la totalidad del intercambio catiónico del ion  $\text{Na}^+$  con errores cuadráticos totales entre  $3,20 \cdot 10^{-2}$  y  $4,38 \cdot 10^{-2}$ , con la expresión resultante del coeficiente efectivo de difusividad,

Tabla 4  
Coeficientes de difusividad de los iones  $\text{Ca}^{++}\text{-Na}^+$  en la resina catiónica Ionac C-249 en contacto con las muestras de leche

Tipo de Leche	Muestra 1		Muestra 2		Muestra 3		Promedio	
	$D_{\text{Ca-R}}$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$D_{\text{Na-R}}$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )						
Sur del L.	1,29E-10	7,26E-09	8,36E-11	2,53E-09	1,29E-10	5,18E-09	1,14E-10	5,00E-09
Upaca	5,25E-11	1,18E-08	4,68E-11	5,56E-09	7,76E-11	2,13E-08	5,89E-11	1,29E-08
Cebú	7,06E-11	3,14E-09	1,62E-10	1,97E-08	5,73E-11	9,74E-10	9,67E-11	7,94E-09
Cruda	1,39E-11	1,62E-08	4,88E-11	1,08E-08	2,60E-10	1,83E-08	1,08E-10	1,51E-08
							9,43E-11	1,02E-08

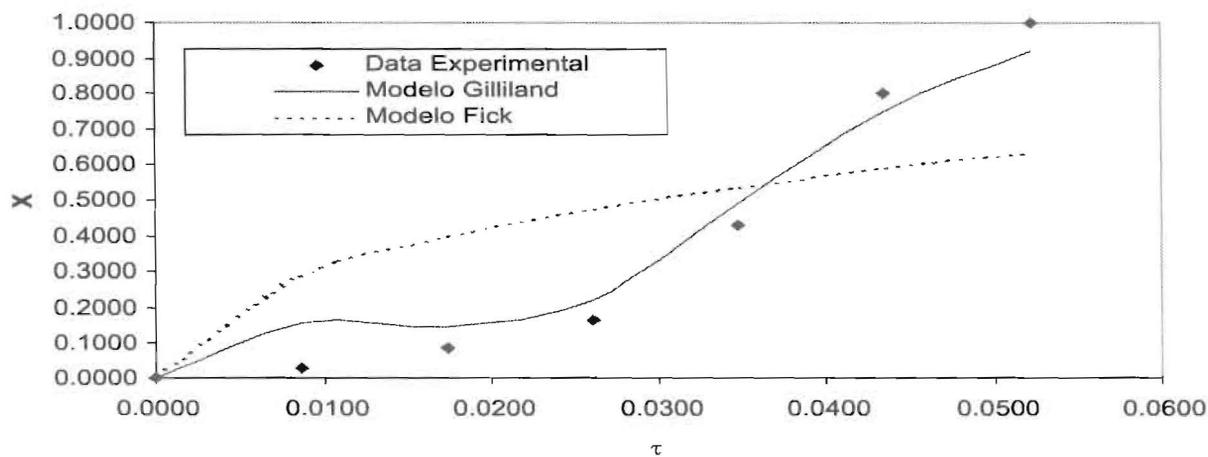


Figura 1. Ajuste de la cinética para el ion Na<sup>+</sup> durante el intercambio catiónico en la muestra de leche Sur del Lago.

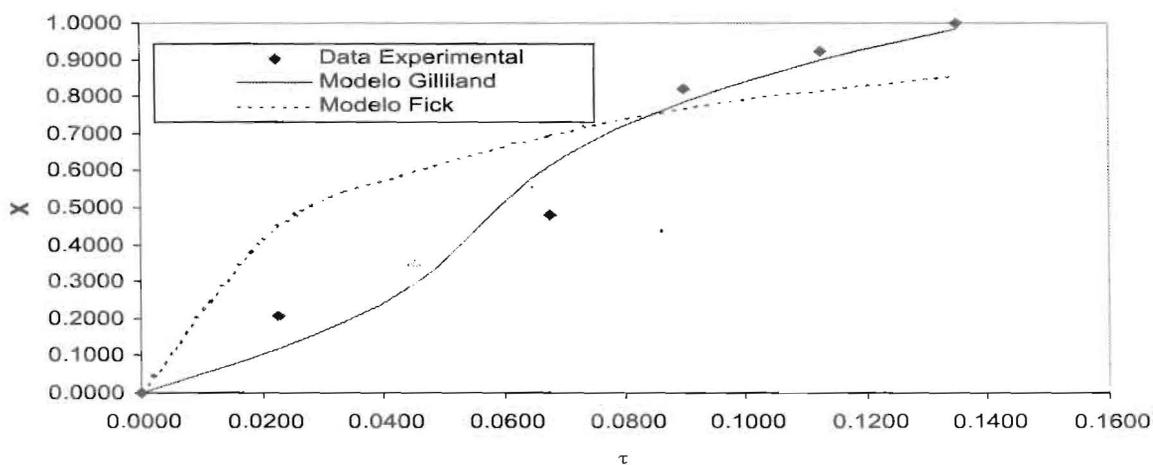


Figura 2. Ajuste de la cinética para el ion Na<sup>+</sup> durante el intercambio catiónico en la muestra de leche Upaca.

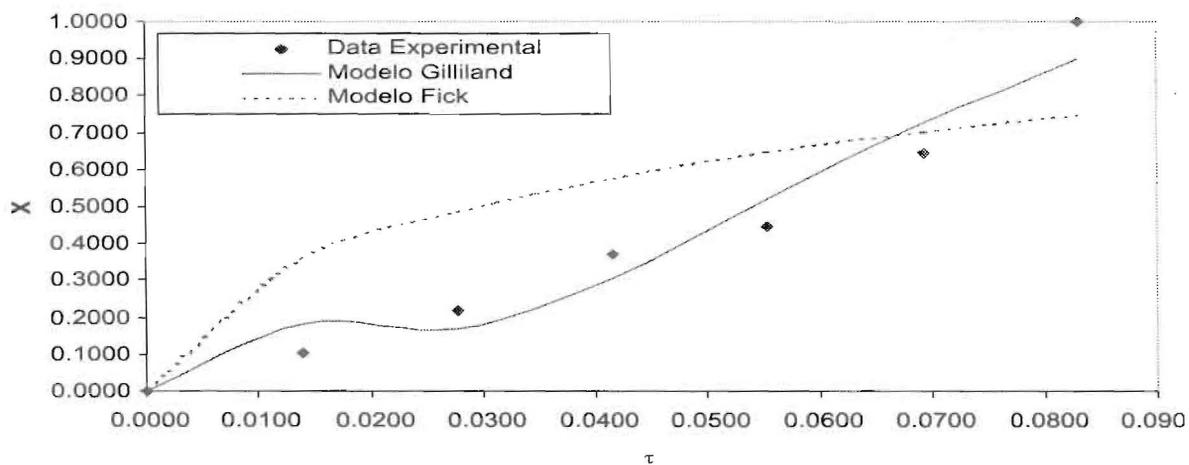


Figura 3. Ajuste de la cinética para el ion Na<sup>+</sup> durante el intercambio catiónico en la muestra de leche Cebú.

$$\bar{D}_{AB} = D_0(0.312)e^{-2.72x_A},$$

para la muestra Sur del Lago. (18)

$$\bar{D}_{AB} = D_0(0.149)e^{-3.37x_A},$$

para la muestra Upaca. (19)

$$\bar{D}_{AB} = D_0(0.322)e^{-2.62x_A},$$

para la muestra Cebú. (20)

$$\bar{D}_{AB} = D_0(0.128)e^{-3.15x_A},$$

para la muestra cruda. (21)

La característica del intercambio de iones  $\text{Na}^+$  desde el medio lácteo a la resina, en términos de la concentración en la fase sólida como función del tiempo, se conoce como intercambio tipo

S, esto es, en la primera etapa la velocidad de intercambio se incrementa en forma moderada y constante, y dura aproximadamente tres horas. La segunda etapa es rápida y dura una hora y mientras que la tercera etapa es lenta y el proceso tiende al equilibrio leche-resina.

En las Figuras 5-8 se presenta la fracción iónica equivalente del calcio como función del Número de Fourier. En estas, la data experimental es ilustrada por los cuadrados, la solución analítica de Fick por trazado punteado y las soluciones diferenciales por trazado continuo (círculo: modelo Langmuir, triángulo: modelo Freundlich, equis: modelo Gilliland, diamante: modelo de Temkin).

La distribución del ion  $\text{Ca}^{++}$  en la resina como función del tiempo de contacto se identifica

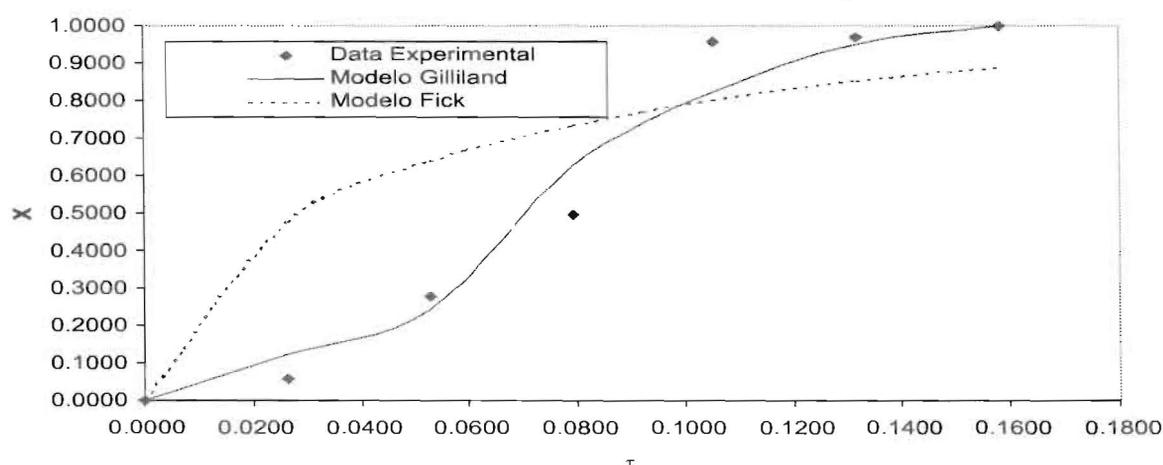


Figura 4. Ajuste de la cinética para el ion  $\text{Na}^+$  durante el intercambio catiónico en la muestra de leche cruda.

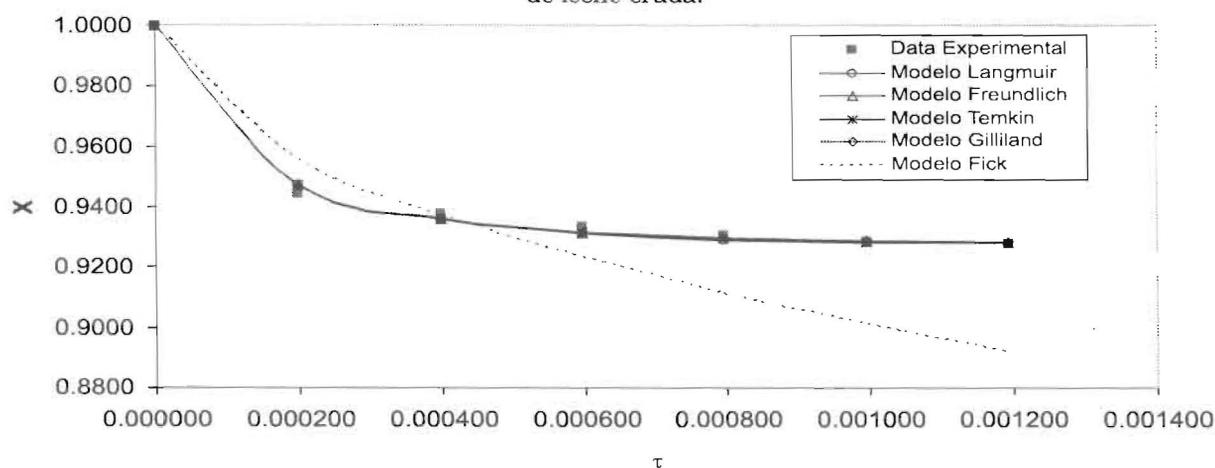


Figura 5. Ajuste de la cinética para el ion  $\text{Ca}^{++}$  durante el intercambio catiónico en la muestra de leche Sur del Lago.

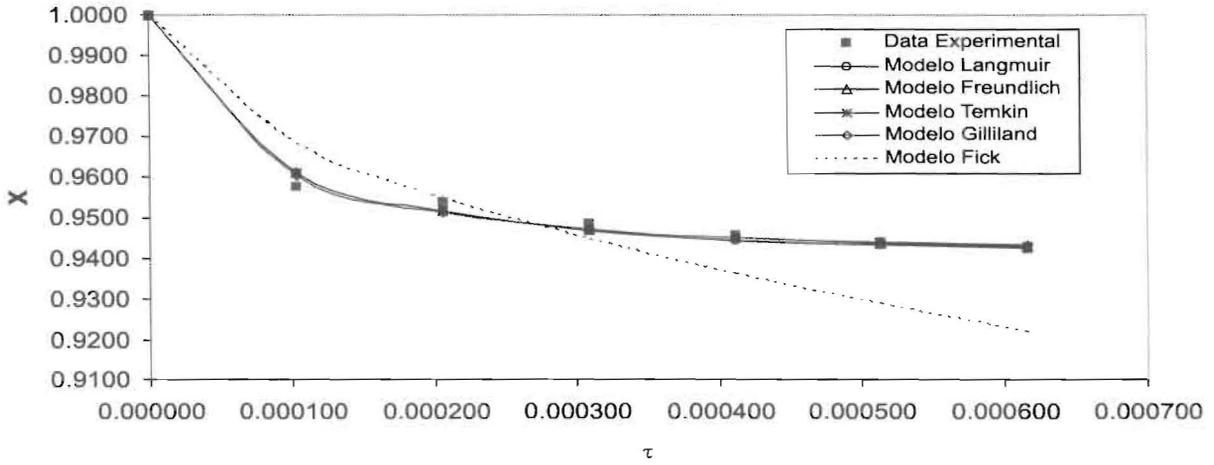


Figura 6. Ajuste de la cinética para el ion  $\text{Ca}^{++}$  durante el intercambio catiónico en la muestra de leche Upaca.

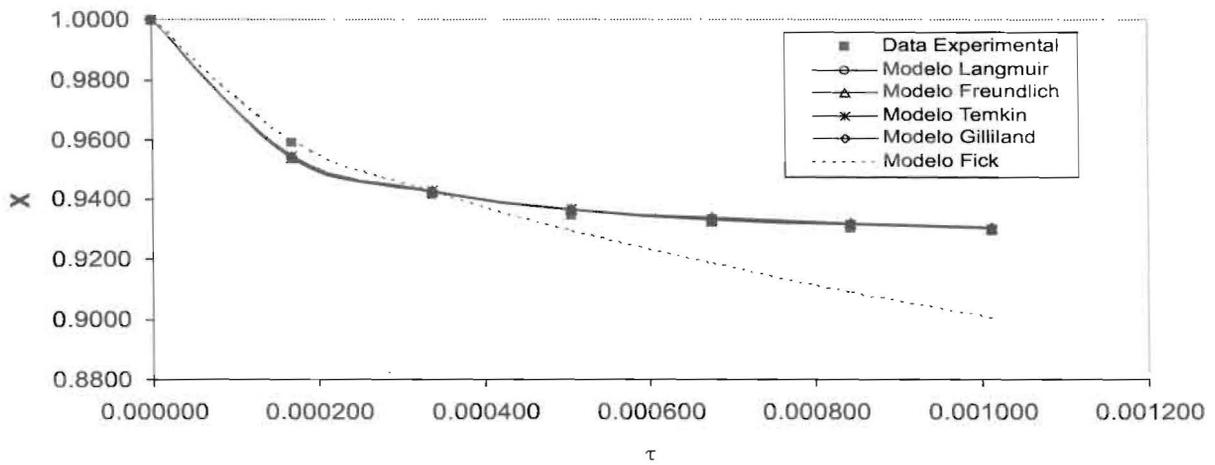


Figura 7. Ajuste de la cinética para el ion  $\text{Ca}^{++}$  durante el intercambio catiónico en la muestra de leche Cebú.

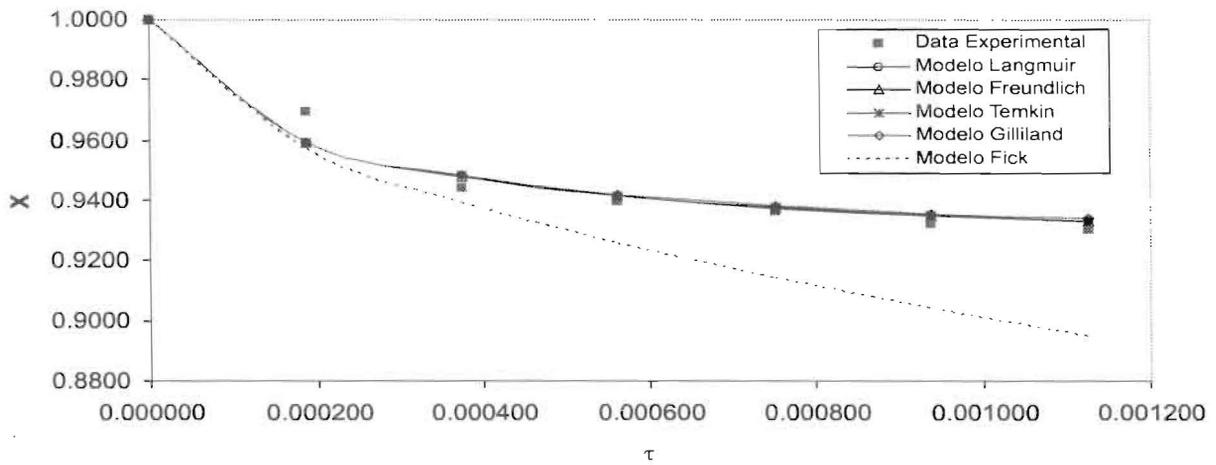


Figura 8. Ajuste de la cinética para el ion  $\text{Ca}^{++}$  durante el intercambio catiónico en la muestra de leche cruda.

como intercambio tipo C, esto es, una primera etapa de velocidad de intercambio es rápida desde el inicio hasta aproximadamente dos horas y una segunda etapa es lenta hasta estabilizarse el proceso de intercambio.

Del análisis de las soluciones predictivas del intercambio  $\text{Ca}^{++}$  se observa: i) La solución analítica de Fick reproduce parcialmente la cinética de intercambio de  $\text{Ca}^{++}$  sin alcanzar el punto de saturación con errores cuadráticos totales entre  $1 \cdot 10^{-3}$  y  $1 \cdot 10^{-4}$  de la fracción iónica de intercambio; ii) Los modelos diferenciales generan mejores valores de la cinética de intercambio del  $\text{Ca}^{++}$  con errores cuadráticos totales del orden de  $1 \cdot 10^{-5}$ . De la comparación de los resultados anteriores para todas las muestras de leche bajo intercambio catiónico, las mejores respuestas de predicción se ordenan así Gilliland>Freundlich>Temkin>Helfferich>Fick. Así, la cinética de intercambio del ion  $\text{Ca}^{++}$  como ion entrante al medio lácteo se expresa a través del coeficiente efectivo de difusividad de Gilliland así:  $\bar{D}_{AB} = D_0(0.144)e^{6.25x_A}$  para la muestra Sur del Lago,  $\bar{D}_{AB} = D_0(1.011)e^{6.79x_A}$  para la muestra Upaca,  $\bar{D}_{AB} = D_0(1.120)e^{6.05x_A}$  para la muestra Cebú,  $\bar{D}_{AB} = D_0(1.103)e^{5.66x_A}$ , para la muestra cruda.

### Conclusiones

La cinética de intercambio catiónico entre medio lácteo y resina sintética bajo control de la fase sólida puede expresarse por intermedio de la Ley de Fick con un coeficiente efectivo de difusividad, la cual genera aproximaciones para la distribución de los iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Na}^+$  en la resina con errores máximos, entre 0,005 y 0,08 de la fracción iónica de intercambio respectivamente. El intercambio del ion  $\text{Na}^+$  en la resina presenta una distribución tipo S y el coeficiente de difusividad proceso difusional se expresa a través del modelo efectivo de Gilliland dado por  $\bar{D}_{AB} = D_0\alpha e^{-\beta x_A}$ ; mientras el intercambio del ion  $\text{Ca}^{++}$  en la resina origina una distribución tipo C y la expresión resultante del modelo efectivo de Gilliland dada por  $\bar{D}_{AB} = D_0\alpha e^{\beta x_A}$ . La resina utilizada, un intercambiador catiónico fuertemente ácido, presentó un factor de separación mayor a 10, favorable para el ion saliente ( $\text{Ca}^{++}$ ) y desfavorable para el ion entrante ( $\text{Na}^+$ ), significando la resina la mayor resis-

tencia al proceso de intercambio catiónico desde la leche a la resina.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) por el financiamiento a ésta investigación y al aporte intelectual del profesor Idelfonso Arrieta.

### Referencias Bibliográficas

1. Alais Ch.: "Ciencia de la Leche", Quinta edición, Editorial Continental, México, 1984.
2. Judkins H.: "La leche. Su producción y procesos industriales", Décima primera impresión, Editorial Continental, México, 1984.
3. García C.: "Fundamentos de Intercambio Iónico", Primera Edición, La Universidad del Zulia, Maracaibo. 402 paginas, 1997.
4. Martínez K. (2003): "Cinética de intercambio iónico en sistemas lácteos". Tesis de Maestría. MSc. Ingeniería Química. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. 209.
5. Pereda A., Nuñez C. y García C. (1980), "Estudio del intercambio iónico de calcio, sodio y cloruro en la leche". Tesis de Grado. Escuela de Ingeniería Química. LUZ. Maracaibo, Venezuela. 128 pp.
6. Nakazawa Y., Asano J., Tokimura A.: "Manufacture and chemical properties of low sodium yoghurt", *Milchwissenschaft*, Vol. 45, No. 2, (1990) 88-91.
7. Yamada M., Kamei Y., Senshu K., Nakazawa Y.: "Changes in the texture and compression test parameters during manufacture of low sodium jellied", *Japanese Journal of Dairy and Food Science*, Vol. 42, No. 1 (1993) A7-A11.
8. C&G "Desmineralización del suero de la leche de una quesería por intercambio iónico".
9. Sanderson W.: "Opportunities for whey & permeate powders", *CSIRO food Research Quarterly*, Vol. 51, No. ½ (1991) 29-31.
10. Berrocal R.: "Technical aspects of phosphorus reduction and mineral adaptation in infant formulae", *Monatsschr Kinderheilkd*, Vol. 140, No. 9 (1992) S51-S55.

11. Yin R., Zhang Y., Lu W., Hu D., Huang L., Tian J., Wang L., Pan W., Yu H.: "Ion exchange demineralization of whey powders", *China Dairy Industry*, No. 3 (1994) 110-112.
12. Prieto E., Arrieta I., López A., Sarmiento C., García C.: "Estudio cinético del Sistema Cadmio-Hidrogeno sobre Resinas Sintéticas bajo control de la fase sólida", *Ciencia*, Vol. 9, No. 3 (2001) 405-416.
13. Newman J.: "Effect of ionic migration on limiting currents", *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 2, 525 (1966).
14. Helfferich F y Plesset M. S.: "Ion exchange kinetics a nonlinear diffusion problem", *Journal Chem. Phys.*, Vol. 28, No. 3 (195) 418-424.
15. Gilliland E., Baddour R, Perkinson G, Sladek K.: "Diffusion on surfaces. Effect of concentration on the diffusivity of physically adsorbed gases". *Ind. Eng. Chem. Fund.* Vol. 13, (1974) 100-105.
16. Neetnieks I.: "Adsorption in finite bath and countercurrent flow with systems having a nonlinear isotherm". *Chem. Eng. Sci.* Vol. 31, (1976) 1029-1035.
17. Sudo Y., Misis D., Suzuki M.: "Concentration dependence of effective surface diffusion coefficients in aqueous phase adsorption on activated carbon". *Chem. Eng. Sci.* Vol. 33, (1978) 1287-1294.
18. Suzuki M, Fuji T.: "Concentration dependence of surface diffusion coefficient of propionic acid in activated carbon particles". *Aiche Journal*. Vol. 28, No. 3 (1982) 380-385.
19. Aguwa A. Patterson J, Haas C., Noll K.: "Estimation of effective intraparticle diffusion coefficients with differential reactor columns". *Journal WPCF* Vol. 56, No. 5 (1984) 442-448.
20. Chourio E., García C.: "Modelo Efectivo de Difusión con Control de Fase Sólida". *Revista Técnica Universidad del Zulia*, Vol. 10, No 2 (1987) 41-46.
21. García C., Ferrer X., Arrieta I, Fernández N, Chourio E, Sarmiento C.: "Modelos de difusión con control de la fase sólida para adsorción e intercambio iónico", *Revista Técnica Ing. Universidad del Zulia*, Vol. (1997) 245-255.
22. Finlayson B.: "Nonlinear analysis in chemical engineering". McGraw Hill Book Co., New York (USA) pp. 60-104, 1980.
23. Ramírez R., Larreal A., García C.: "Método de Colocación Ortogonal", Universidad del Zulia, Maracaibo, Noviembre de 1979.
24. Association Of Official Analytical Chemists. "Official Methods Of Analysis Of The Association Of Official Analytical Chemists", 15<sup>th</sup> ed. Arlington, Virginia USA. Volume one and two, 1995.
25. Crank J.: "The mathematics of diffusion". Oxford University Press. London 1956.

Recibido el 28 de Marzo de 2005

En forma revisada el 12 de Junio de 2006